



Universidad
Carlos III de Madrid

DEGRADACIÓN POR SULFATOS DE MORTEROS CON CENIZAS VOLANTES

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química

Autor: Borja Iglesias García
Directora: Evelyn Carol Paredes Cárdenas
Tutora: Dr. Asunción Bautista Arija

Leganés, Junio 2015

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química el haber puesto a mi disposición todos los medios necesarios para realizar este proyecto. En especial a Asunción Bautista por confiar en mí desde el primer día que llegué a su despacho con la intención de realizar el TFG bajo su tutela. Gracias en especial a Carol Paredes por dirigir mis pasos cada día durante todo este año, por todo el aprendizaje transmitido y por su cercanía y facilidades aportadas. Agradezco además la colaboración de Francisco Velasco y de Cristina Moral en la última etapa del proyecto.

Gracias a mis padres, Pablo y Maite, por haberme apoyado durante toda mi trayectoria académica, este título es en parte vuestro. A mi hermana Alba, para que todo esto te inspire en tu camino. A mis abuelos Deme, Maribel y Miguel, por todo lo que me habéis enseñado, a mi tía Eva y a Iratxe, por ser tan fenómenos, a mi suegra Manoli, a mis tíos Alfon y Cristi, mis primos Alber y Marcos y a toda mi familia que por motivos de espacio no alcanzo a enumerar, gracias.

A mis 4 hermanos, Txemi, Varos, Darison, Vitti y a nuestro capitán Nicolai por hacer que mi vida gire 360° cada fin de semana de gira, por los momentos que llevamos vividos y los que nos quedan por vivir, es para mi todo un placer subir al escenario junto a vosotros.

Agradezco a los compañeros que, en un momento u otro de la carrera, me han acompañado. En especial a Paula, mi luz en el camino, por ser la fuente de positividad que todo el mundo necesita. Gracias a Mónica por enseñarme que la constancia es la base de todo y por los momentos que me has brindado desde el primer año de carrera. Gracias a Cintia, a pesar de haberte conocido en la última etapa, por haberme hecho pasar tantos y tantos buenos momentos y tantas risas que hemos compartido. A Carlos, Arturo, Almu y Juan por hacer que cada final de mes sea memorable y a todos los que han compartido algún momento conmigo durante estos años, gracias por enseñarme que un mundo mejor es posible.

Finalmente, me gustaría darte el último agradecimiento a ti Patri, por ser la musa que me inspira en todo lo que hago y el motor de mi vida. Por quererme, apoyarme y por hacer posible que cualquier reto suponga un juego de niños a tu lado, gracias.

Resumen

En el presente Trabajo Fin de Grado se ha realizado un estudio para conocer el comportamiento de los morteros de alto interés medioambiental frente a la degradación por sulfatos. En estos morteros el cemento ha sido parcialmente sustituido por cenizas volantes (CV).

Con objeto de abarcar un amplio abanico de resultados que puedan darse en una aplicación real con morteros, se han analizado porteros morteros con diferentes contenidos de CV. Dichas CV adicionadas tenían distinto tamaño de partícula para conocer el posible efecto de estas variables en la susceptibilidad a la degradación por sulfatos. Además, el estudio se ha llevado a cabo sobre dos tipos de probetas: no carbonatadas y carbonatadas.

Durante el estudio se realizaron inmersiones de los morteros durante 6 meses en disoluciones de Na_2SO_4 y MgSO_4 , con el fin de recrear la degradación química producida por exposiciones en terrenos o agua con alto contenido de estas sales, que pueden reaccionar con las fases generadas tras la hidratación de los materiales cementantes y deteriorar las propiedades mecánicas del mortero. Para ello se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

- Evaluación de la variación dimensional causada por la inmersión en la disolución y cuantificación de posibles hinchamientos.
- Inspección visual de agrietamientos u otros deterioros que hayan podido aparecer en las probetas.
- Ensayos de tracción indirecta para cuantificar diferencias en las propiedades mecánicas debidas a la composición de las probetas y a sus condiciones de exposición.
- Medidas de la densidad de los diferentes materiales estudiados,
- Identificación de las posibles fases formadas por reacción con los sulfatos mediante el uso de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El estudio se concluye un análisis comparativo sobre los datos aportados en los ensayos realizados, permitiendo conocer la cantidad óptima de CV y su correspondiente tamaño de partícula que permita la fabricación de un mortero con interés ecológico sin verse afectadas sus propiedades.

Abstract

In this bachelor thesis, a research has been carried out in order to understand the behaviour of high interest, environmentally friendly mortars against the degradation caused by sulphates. In this mortars, cement has been partially replaced by fly ashes (FA).

In order to broad results to real applications of mortars, different amounts of FA in the mortars have been analyzed. Added FA had different particle size in order to know the possible effect of this variable on the susceptibility of the degradation by sulphates. Moreover, the study has been carried out on two types of samples: carbonated and non carbonated.

Before the present study, 6-months immersions of the mortar samples had been done in Na_2SO_4 and MgSO_4 solutions, with the aim of reproducing the chemical degradation caused by exposures in soils or water with high content of these salts. Sulphates can react with the generated phases by the hydration of cementitious material and deteriorate the mechanical properties of mortars. For this reason, the following tests have been done:

- Evaluation of the dimensional changes caused by the immersion in the solutions and quantification of possible dwells.
- Visual inspection to find cracks or other damages that could have appeared in the mortar samples.
- Indirect tensile tests to quantify differences in the mechanical properties due to sample composition and exposure conditions.
- Density measurements of different studied materials.
- Identification of the possible phases formed by reaction with the sulphates using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM).

The study concludes with a comparative analysis on the data obtained in the tests, to find out the optimum amount of FA and its particle size which allows manufacturing a mortar with environmental interest with its properties not being affected.

Índice

Capítulo I Objetivo y Estructura de la Memoria.....	1
1.1. Objetivo	3
1.2. Estructura de la memoria	4
1.3. Glosario.....	5
Capítulo II Estado del Arte	6
2.1. Mortero	8
2.2. Sustitutos del Cemento de Valor Ecológico	10
2.3. Cenizas Volantes (CV).....	11
2.4. Ataque por sulfatos.....	13
2.5. Carbonatación	17
2.6. Fundamentos teóricos del ensayo de tracción indirecta.....	18
2.7. Fundamentos teóricos de medidas de densidad	20
2.7.1. Medida de densidad por picnometría	20
2.7.2. Medida de densidad por Arquímedes	21
2.8. Fundamento teórico de la técnica de Difracción de rayos X (DRX).....	23
2.9. Fundamento teórico de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	24
Capítulo III Procedimiento Experimental	27
3.1. Probetas de Mortero.....	29
3.2. Variación dimensional.....	30
3.3. Tracción indirecta	31
3.4. Grado de carbonatación	33
3.5. Medida de Densidad	35
3.5.1. Densidad Picnométrica.....	36
3.5.2. Densidad Arquímedes	38
3.6. Preparación de probetas.....	40
3.6.1. Embutición	40
3.6.2. Desbaste.....	42
3.7. DRX	43
3.8. SEM y EDS	45
Capítulo IV Resultados y Discusión	47
4.1. Disolución de Sulfato de Magnesio	49
4.1.1. Porosidad	49
4.1.2. Densidad	55
4.1.3. Tracción Indirecta	58
4.1.4. DRX.....	60
4.1.5. SEM y EDS	63
4.2. Disolución de Sulfato de Sodio	88
4.2.1. Porosidad	88
4.2.2. Densidad	93

4.2.3. Tracción Indirecta	96
4.2.4. DRX.....	98
4.2.5. SEM y EDS	100
4.3. Agua Desionizada	113
4.3.1. Porosidad	113
4.3.2. Densidad	115
4.3.3. Tracción Indirecta	116
4.3.4. DRX.....	117
4.3.5. SEM y EDS	118
Capítulo V Conclusiones	122
- Listado de Figuras	125
- Listado de Tablas.....	130
Bibliografía	131

Capítulo I **Objetivo y Estructura de la Memoria**

1.1. Objetivo

El cemento en la industria constituye un pilar básico en el mundo actual debido a su utilización en elementos estructurales. Los costes de producción son muy elevados dado que se requiere de muy altas temperaturas, en torno a 1500 °C, para su obtención [1]. Además, la industria del cemento es considerada como la responsable del 6-7 % de la emisión de CO₂ a nivel mundial (0,85-1 t de CO₂/t de cemento), el cual se genera durante el procesado del clinker [2]. El uso de dicho clinker reduciría el consumo de materias primas para la fabricación del cemento, disminuyendo su coste de fabricación dado que supondría una disminución de los gastos de transporte en materias primas.

Por estas razones, el sector de la construcción está muy interesado en el desarrollo de nuevos materiales cementantes alternativos al cemento Pórtland, que permitan reducir estos gastos energéticos y las emisiones de CO₂.

Una alternativa es sustituir una parte del cemento por un material residual producto de los gases de combustión del mismo proceso de fabricación del cemento, las cenizas volantes (CV), aportando al proyecto un alto valor ecológico, pues además se da salida a un residuo.

Sobre el efecto de estas adiciones en las propiedades mecánicas de mortero y hormigones, en ausencia de agentes químicos ambientales agresivos, existe bastante información. Sin embargo, hace falta conocer cómo afectan las CV a la susceptibilidad a la degradación de estos materiales por sulfatos, pues es una forma de deterioro bastante común en la práctica. En el presente Trabajo Fin de Grado se realiza una evaluación para conocer el comportamiento del mortero en función de la adición de CV frente al ataque por dos tipos diferentes y comunes sulfatos. Supone un interés añadido la cuantificación de la variación de sus propiedades en función de la cantidad de CV, su finura y de la posible carbonatación o no del material.

1.2. Estructura de la memoria

El primer capítulo aporta al trabajo una primera visión sobre el objetivo del proyecto y como se encuentra estructurado.

El segundo capítulo plantea el problema del cual nace la motivación experimental de este trabajo, transmitiendo la inquietud ecológica y la visión de desarrollo sostenible que fomenta el desarrollo de utilizar CV en la formulación del mortero. Contiene además un análisis sobre las características de los materiales que toman partida en los ensayos así como la fundamentación teórica de los mismos.

El tercer capítulo consta de un desarrollo secuencial de cada uno de los ensayos que se han llevado a cabo para la obtención de datos.

El cuarto capítulo se basa en la representación de los datos que se han obtenido, así como su correspondiente análisis.

El quinto capítulo cierra la memoria con el apartado final de conclusiones.

1.3. Glosario

Nombre del compuesto	Fórmula química	Abreviatura
Agua	H_2O	H
Aluminato de magnesio hidratado (geles M-A-H)	$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$	M-A-H
Aluminato de calcio hidratado (geles de alúmina)	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$	C-A-H
Aluminato tricálcico (celita)	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A
Carbonato de calcio (calcita)	$CaCO_3$	CC
Hidróxido de calcio (portlandita)	$Ca(OH)_2$	CH
Óxido de aluminio (alúmina)	Al_2O_3	A
Óxido de calcio (cal)	CaO	C
Óxido de hierro	Fe_2O_3	F
Óxido de silicio (sílice)	SiO_2	S
Silicato de alúmina (mullita)	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	A_3S_2
Silicato bicálcico (belita)	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S
Silicato tricálcico (alita)	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S
Silicatos de calcio hidratados (geles de sílice)	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	C-S-H
Sulfato de magnesio	$MgSO_4$	-
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	-
Sulfoaluminato cálcico (etringita)	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H$
Taumasita	$CaO \cdot SiO_2 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$	TSA
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H$

Tabla 1.1. Compuestos habituales en el cemento.



Capítulo II **Estado del Arte**

2.1. Mortero

El mortero es un compuesto constituido por cemento, áridos y agua. Según su tipo de fraguado puede distinguirse entre morteros aéreos, que contienen en su composición barro y cal (fraguan al aire) y morteros hidráulicos, constituidos por cemento y yeso (fraguan con agua). Entre sus principales funciones se encuentran su utilización como adhesivo en elementos estructurales, aunque existe una amplia variedad de casos en los que se encuentra presente (aislamientos refractarios, ignífugos, recubrimientos etc.).

Muchas de sus propiedades mecánicas y su durabilidad dependen fundamentalmente del cemento. El cemento es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece por medio de procesos de hidratación. Una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua [3].

Los compuestos que permiten la fabricación del cemento con sus correspondientes proporciones de mezcla son (**Tabla 2.1.**):

	Pórtland (%)	Aluminosos (%)	Puzolánicos (%)
Cal	60-69	35-40	50
Sílice	18-24	5-10	40
Alúmina	4-8	35-45	10
Óxido Férrico	1-8	6-15	-

Tabla 2.1. Composición de distintos cementos [1].

La combinación de dichos compuestos a elevadas temperaturas (1.450°C aprox.) da lugar al clinker Pórtland. Las materias primas de las que provienen son la caliza y marga (que aportan CaO), arcilla y pizarras (Ocasionalmente escoria de alto horno) para el aporte del resto de óxidos. Estos compuestos bien dosificados y finamente molidos, constituyen el crudo del cemento, el cual consta de 4 constituyentes principales:

1. Silicato tricálcico designado como C_3S .
2. Silicato bicálcico designado como C_2S .
3. Aluminato tricálcico designado como C_3A .
4. Ferritoaluminato tetracálcico designado como C_4AF .

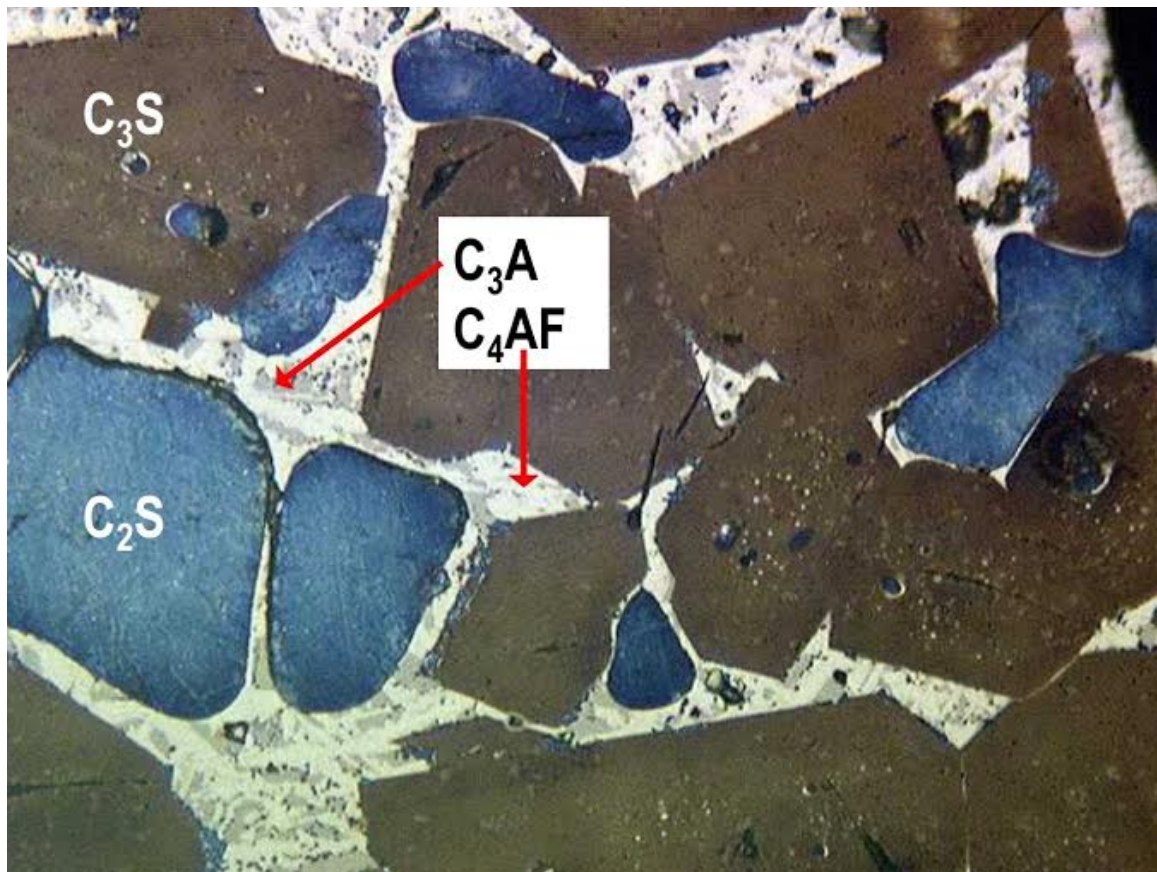
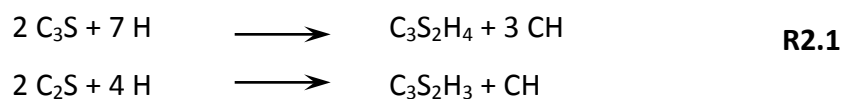


Figura 2.1. Microestructura del clinker extraída de www.cmse.ed.ac.uk

Los silicatos cálcicos (alita y belita) representan entre el 45–60 % y el 15–30 % respectivamente, los aluminatos como la celita representan entre el 5-10 % y la felita entre el 5-15 % en peso del cemento Pórtland. Estos constituyen un 95 % del peso total del clínker, siendo el 5% restante, componentes menores, principalmente óxidos de sodio, potasio, titanio, sulfatos alcalinos, residuos insolubles y otros [4,5]. Los compuestos del cemento se hidratan a distinta velocidad, iniciándose con la celita y continuando posteriormente con la felita, alita, belita, en ese orden [6].

La hidratación de la alita y belita produce silicatos cálcicos hidratados denominados geles de sílice (C-S-H), según las reacciones:



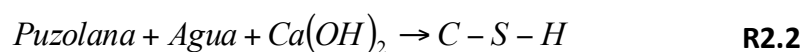
Donde:

$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ y $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ = Geles de sílice.

Estos geles son, en gran medida, los responsables del endurecimiento y la resistencia mecánica de las pastas de cemento. Además de los geles C-S-H, la hidratación de los silicatos producen portlandita.

2.2. Sustitutos del Cemento de Valor Ecológico

En los cementos de valor ecológico se sustituye parte del cemento por un material puzolánico. Los materiales puzolánicos no tienen propiedades ligantes por ellos mismos cuando se mezclan con agua, pero las adquieren en presencia de cemento, dando lugar a productos de hidratación similares a los del cemento Pórtland. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La pasta de cemento obtenida con cementos mixtos difiere considerablemente de la obtenida con cemento Pórtland. La hidratación de los materiales puzolánicos consume portlandita y de esta forma se reduce su cantidad respecto a la pasta de cemento obtenida con 100% cemento Pórtland [7].

La sustitución parcial del cemento por residuos con actividad puzolánica en la fabricación de hormigones ofrece innegables ventajas desde el punto de vista ecológico, pues, por un lado, al ahorrar cemento, se reducen las emisiones de CO₂ y el gasto energético que implica su fabricación, y por otro, se da salida a un residuo. Este ahorro de cemento tiene, además, ventajas económicas, y también implica mejoras tecnológicas en algunas de las características de los hormigones [8].

Las adiciones de puzolanas mejoran en las características mecánicas de los hormigones, pues reducen su porosidad. Además, Desde el punto de vista de comportamiento a corrosión de las armaduras, el empleo de morteros ecológicos tiene dos importantes consecuencias. La primera es aumentar la resistencia a la penetración de los cloruros, pues son menos porosos y, además, tienen mayor capacidad para fijar químicamente estos iones. Sin embargo, el consumo de portlandita que implica la reacción puzolánica los hace más susceptibles a la carbonatación, pues reduce significativamente la reserva alcalina del hormigón [9].

2.3. Cenizas Volantes (CV)

Las CV son materiales silíceos o sílico-aluminosos que por sí mismos no poseen prácticamente ningún valor cementante. En presencia de agua a temperatura ambiente reaccionan químicamente con la portlandita formando un compuesto soluble que presenta propiedades similares a las del cemento. [10].

De acuerdo a EHE-08 [11], las CV son residuos sólidos que se recogen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados. Las CV (**Figura 2.2.**) están constituidas por sílice, alúmina, óxido férrico o hematita y cal. En menor cantidad pueden encontrarse constituyentes como el MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , MnO , TiO_2 y carbón sin quemar. En forma de trazas pueden encontrarse además algunos elementos como Cr, Pb, Hg, Ni, V, As y Ba, los cuales se encuentran en ppm y rara vez superan el 1 % de la composición total [12].

Las CV poseen una forma esférica en ocasiones hueca, pudiendo contener partículas en su interior. Dichas partículas depositadas pueden tener formas irregulares. Se aprecian zonas oscuras que corresponden a carbón sin quemar producto de una baja eficiencia en el quemador.

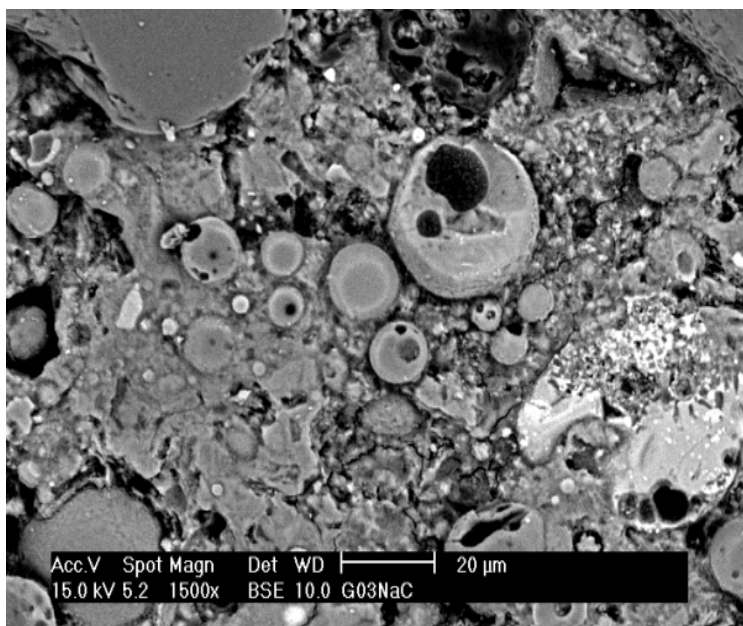


Figura 2.2. Micrografía de las CV.

El tamaño de partícula de las CV puede tener una influencia significativa en las reacciones del cemento. Las CV presentan tamaños de partícula comprendidos entre 1 y 150 μm de diámetro [13].

2.4. Ataque por sulfatos

El ataque por sulfatos en el cemento se define como una degradación de su integridad estructural a causa de reacciones entre los sulfatos y la hidratación que se produce en el cemento dando lugar a una pérdida de propiedades mecánicas. La expansión y el astillamiento que presentan las probetas a causa de la variación de volumen tienen como origen la proliferación de diversas fases producto de la reacción con dichos sulfatos. En última instancia, como se ha visto en varias de las probetas no carbonatadas, puede producirse el deterioro de la misma [14].

En teoría, un mortero con alta densidad y baja permeabilidad es más resistente al ataque por sulfatos, por lo cual tratamientos como la carbonatación permiten a los morteros mejorar estas características y hacerlos menos vulnerables al ataque de dichos sulfatos.

Los compuestos más comunes presentes en el terreno o agua con alto contenido en sulfatos son el sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el sulfato de magnesio (MgSO_4). Existe una amplia variedad de estudios que avalan que, para iguales concentraciones, la disolución de MgSO_4 es más agresiva en su mecanismo de ataque que la disolución de Na_2SO_4 . Dicho ataque puede ocasionar la precipitación de compuestos como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), la taumasita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) [15,16] o una mezcla de estos.

Los factores físicos y químicos también pueden influenciar el ataque por sulfatos externo [17], tales como las propiedades de la disolución (pH, la concentración, el catión asociado: Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+}) [18], las propiedades del material (tipo de cemento, proporción agua/cemento) las condiciones de curado. Está estudiado que la resistencia aumenta con la adición de yeso (5% aprox.) y alúmina (11% aprox.).

- Ataque por Na_2SO_4

En presencia de sulfato de sodio, la portlandita es inestable y reacciona formando yeso:



Tras dicha reacción, el yeso reacciona con la alúmina produciendo etringita (**Figura 2.3**). Este componente incrementa el volumen y la inestabilidad del mortero, dado que cristaliza en el interior de los poros generando tensiones del orden de 8 MPa. [19]

Disoluciones con concentraciones entre 0,25-0,35M de Na_2SO_4 presentan un mecanismo de reacción sustitutiva intercambiando iones monosulfato proporcionados por la disolución por cationes Ca^{2+} , dando lugar a monocristales de etringita.

La estabilidad de la etringita depende del pH [20,21], es inestable por debajo de un pH de 10,5 disolviéndose en yeso y sulfato de aluminio.

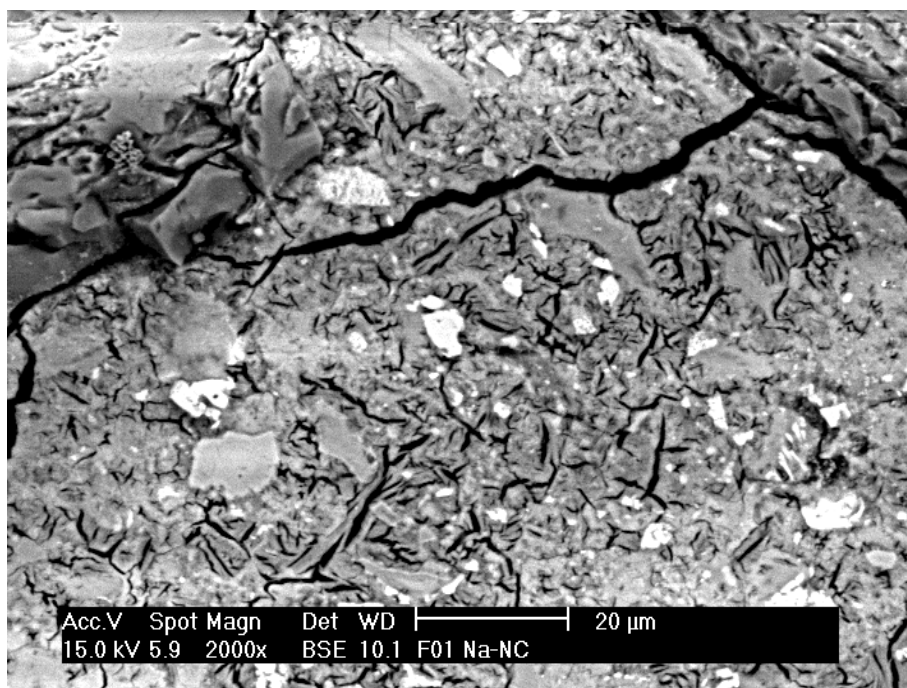
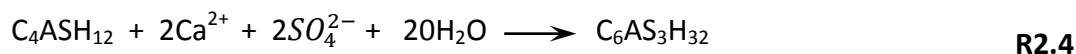


Figura 2.3. Micrografía de monocristales de etringita.

La formación de etringita viene definida por disolución y precipitación de la reacción de Ca^{2+} , SO_4^{2-} y H_2O .



El SO_4^{2-} lo aporta la disolución y los iones de Ca^{2+} proceden en su mayoría de la descalcificación que sufre el mortero en los compuestos C-S-H que lo conforman. La disolución de Na_2SO_4 ataca principalmente a los compuestos C_3S y, a partir de 0,15 M, también a los compuestos β - C_2S .

Estudios realizados con muestras expuestas a sulfato de sodio concluyen exponiendo que produce una mayor expansión e hinchamiento en los morteros que las muestras atacadas con sulfato de magnesio [19]. En particular, las muestras que contenían en su composición CV mostraron el mejor comportamiento frente al entorno de sulfato de sodio [17]. Esto sucede dado que el pH del medio disminuye a causa del ataque por sulfatos, favoreciendo la transformación de compuestos de C-S-H del mortero en portlandita para tratar de aumentar la alcalinidad del sistema. Como las CV tienen una menor cantidad de compuestos que favorezcan la transformación de C-S-H a portlandita, los morteros apenas presentan variación dimensional [22].

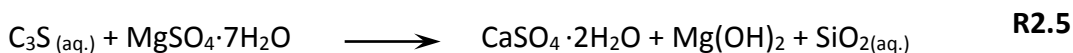
- Ataque por MgSO_4

La disolución de MgSO_4 causa un ataque más severo formando en la superficie de los morteros silicatos de magnesio. Durante las fases iniciales del ataque, la relación entre el magnesio y el silicio pasa de tener una relación en masa de 4:1 a 1:1. A su vez, la descalcificación se produce en mayor grado que en el caso del sodio. [23]

La formación de yeso está más favorecida en presencia de sulfatos de magnesio. Cuando el yeso se forma, la penetración de sulfatos y los iones de magnesio se caracteriza principalmente por la formación de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), precipitando una fase M-A-H parecida a la hidrotalcita ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y a los geles M-S-H. Estos geles reemplazan los C-S-H adicionalmente a la formación de yeso y etringita [24].

Esto se puede apreciar según la siguiente reacción:

Reacción de los geles C-A-S-H con sulfatos de magnesio - Formación de yeso



La descalcificación es mayor en este tipo de disolución a causa de la baja solubilidad de las fases que se crean durante el ataque, la principal es la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), las cuales además bajan el pH a la disolución, aumentando la intensidad del ataque. [25]

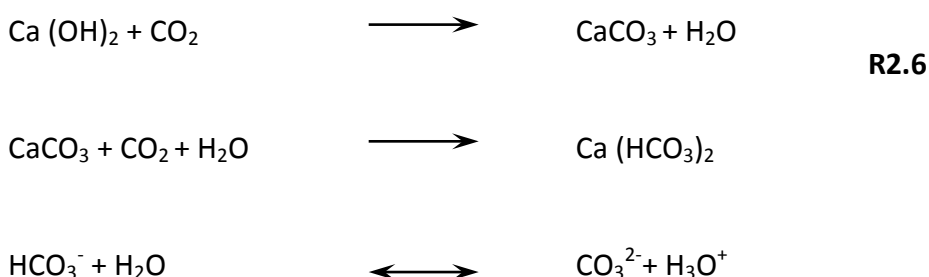
Es un factor a tener en cuenta el tiempo de exposición, dado que la cinética de reacción es lenta.

2.5. Carbonatación

Los hidróxidos de Na y K, disueltos en la disolución acuosa de las redes de poros del mortero, provocan que el pH en sus poros se encuentre comprendido entre valores de 12-14. El proceso de carbonatación se basa en la difusión de CO_2 contenido en el aire (generalmente en concentraciones del 10% en cámaras de niebla salina) gracias a la permeabilidad del mortero a través de sus poros.

Cuando esto sucede, se produce una reacción entre el CO_2 y la fase líquida intersticial saturada de portlandita y de los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase. Esta reacción provoca el consumo de portlandita, indicando una disminución de la reserva alcalina del hormigón, al precipitar a CaCO_3 (calcita) [24]. El CaCO_3 , en presencia de CO_2 y agua, reacciona a su vez para formar bicarbonato de calcio. La presencia simultánea de iones carbonato y bicarbonato dentro de los poros del hormigón producen una disolución tampón carbonato/bicarbonato, por lo que el pH de la disolución que contienen los poros disminuye hasta valores de 9 aproximadamente.

- La mecánica de la reacción es la siguiente:



El proceso de carbonatación, por sí mismo, no tiene un efecto negativo en las propiedades de la pasta de cemento, incluso reduce la porosidad del material [24]. Progresa desde la superficie del mortero, avanzando generalmente en un frente uniforme.

La velocidad de carbonatación depende de la difusión de los gases en la red de poros dentro del hormigón. La velocidad de penetración del frente de carbonatación se ve afectada por las condiciones ambientales.

Con objetivo de medir de forma analítica el grado de difusión del CO₂ en los morteros de cemento, se encuentran a disposición varios modelos teóricos que caracterizan su comportamiento.

Uno de los más sencillos viene dado por la Ley de Fick:

$$x = K\sqrt{t}$$

Ec2.7

Donde:

x = Profundidad de penetración de la carbonatación (mm).

K = constante de proporcionalidad o velocidad de carbonatación (mm/año^{0.5}).

t = tiempo de exposición (años).

2.6. Fundamentos teóricos del ensayo de tracción indirecta

El mortero es un material perteneciente al grupo de los materiales cerámicos. Por tanto, el valor más significativo sobre sus propiedades mecánicas lo aporta su resistencia última a tracción (S_{ut}), puesto que es mucho más baja que su resistencia última a compresión (S_{uc}). Conociendo la S_{ut} es posible predecir el valor al cual la probeta de mortero falla en servicio cuando se encuentra sometida a este tipo de esfuerzos (**Figura 2.4.**).

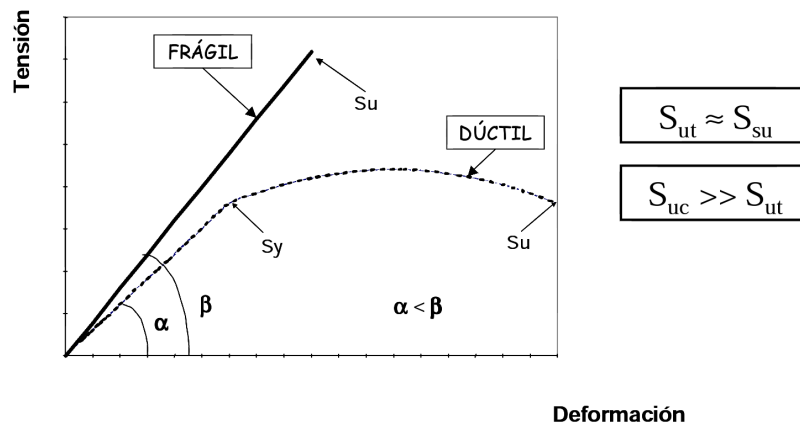


Figura 2.4. Curva tensión-deformación.

Dada la dificultad de ensayo de un material frágil a tracción, para conocer su resistencia a tracción se emplea el método de tracción indirecta, efectuado de acuerdo a las recomendaciones de la norma UNE-EN 12390-6:2001 [26].

Para el cálculo de la tracción indirecta se utiliza la siguiente ecuación:

$$f_{st} = \frac{2P_R}{\pi DB} \quad \text{Ec2.8}$$

Donde:

f_{st} = resistencia a la tracción indirecta (N/mm²).

P_R = carga máxima o de rotura (kN).

D = diámetro de la probeta (mm).

B = altura de la probeta (mm).

2.7. Fundamentos teóricos de medidas de densidad

Un factor fundamental a la hora de evaluar el comportamiento del mortero frente al ataque de sulfatos es conocer su grado de porosidad y densidad tras haberse encontrado sumergidos en disolución.

Para la realización de las medidas de densidad se realizó un troceado previo (del orden de 2-3 cm) de los morteros, para ser posteriormente secados a 60 °C durante 24 h en un desecador termostático al vacío Vacuo-temp de marca Selecta, con el fin de

eliminar el agua residual alojada en sus poros. La temperatura a la que se realiza el secado no es demasiado elevada para evitar favorecer las reacciones de los compuestos formados tras la inmersión en las disoluciones.

Se utilizaron dos tipos de ensayos distintos para la medición de la densidad, mediante el picnómetro de helio, con el fin de hallar indirectamente la porosidad cerrada, y por el método de Arquímedes, que permite conocer la porosidad abierta en los morteros.

2.7.1. Medida de densidad por picnometría

El picnómetro (**Figura 2.5.**) es un instrumento de medición cuyo funcionamiento se basa en el llenado de una cápsula porta-muestras de volumen conocido con un gas inerte de bajo peso molecular (en nuestro caso helio), y, tras introducir el peso de la muestra medido en la balanza, permite conocer la densidad o peso específico de cualquier fluido ya sea líquido o sólido mediante gravimetría.

Gracias al bajo peso molecular del gas utilizado y a las condiciones de presión que facilita el picnómetro, es posible obtener una medida de volumen de la muestra de mortero teniendo en cuenta la porosidad cerrada, lo cual permite calcular un valor de densidad absoluta.

El ensayo se encuentra normalizado bajo la norma UNE-EN 933-2:1996 [27].



Figura 2.5. Picnómetro AccuPyc 1330.

2.7.2. Medida de densidad por Arquímedes

El ensayo de Arquímedes se basa en introducir la probeta en un volumen conocido de un fluido, usualmente agua, con el fin de obtener mediante una balanza el peso de la muestra sumergida. Estableciendo una relación con la masa de la muestra sin sumergir es posible obtener el valor de la densidad aparente. Dado que el mortero es un material poroso, es necesario recubrir las muestras con un sellante para evitar la penetración del fluido en el interior de los poros afecta al valor del peso sumergido, obteniendo densidades mayores de las reales.

Se ha utilizado un sellante impermeabilizador de cubierta Elasticom, incoloro de la marca Barpimo, y como fluido de inmersión se empleó etanol al 96% en volumen, marca Panreac, ya que las muestras de mortero son higroscópicas y el sellante es soluble en agua.

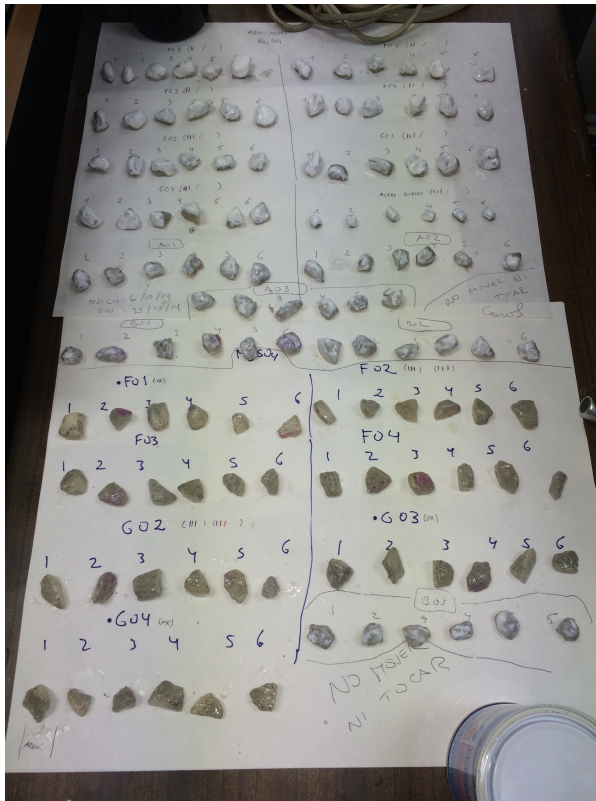


Figura 2.6. Cuadro de sellado de probetas.

La densidad se calcula de acuerdo a la ecuación **Ec2.9**:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_a}{\left(\frac{m_b - m_c}{\rho_{etanol}} \right) - \left(\frac{m_b - m_a}{\rho_{sellante}} \right)} \quad \text{Ec2.9}$$

Donde:

$\rho_{aparente}$ = densidad por el método de Arquímedes (g/cm^3).

m_a = peso del material (g), m_b = peso del material sellado y seco (g).

m_c = peso del material sellado sumergido en etanol (g).

ρ_{etanol} = densidad del etanol a la temperatura del ensayo ($0,805 \text{ g/cm}^3$).

$\rho_{sellante}$ = densidad del sellante ($1,02 \text{ g/cm}^3$).

El ensayo se encuentra normalizado bajo la norma UNE EN 933-1:2012 [28].

2.8. Fundamento teórico de la técnica de Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX se utiliza para identificar las distintas fases presentes en los morteros estudiados. Los rayos X emitidos son difractados por los electrones que orbitan alrededor de los átomos del material, por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que su radio atómico.

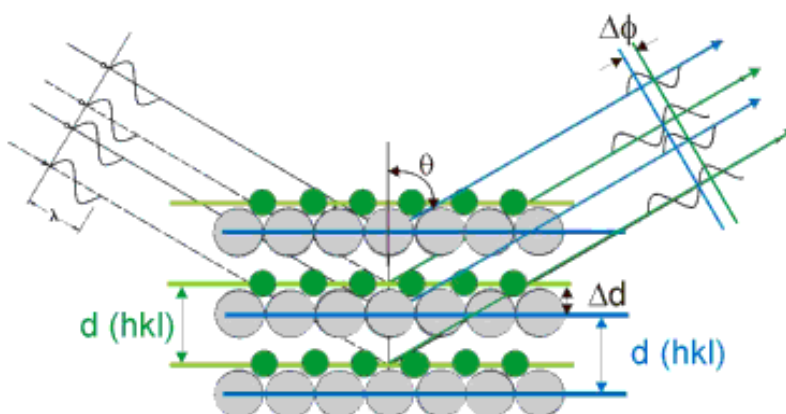


Figura 2.7. Esquema de la difracción de los Rayos X en función del ángulo de incidencia.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda entre 10^{-2} nm o energías entre 0,1 y 100 keV. Para los experimentos de difracción cristalina se suelen usar rayos X de energía relativamente alta, del orden de 10 keV, correspondientes a longitudes de onda del orden de 0,1 nm.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran

número celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X. [29]

Para la identificación de los compuestos se hizo uso de una base de datos [30].

2.9. Fundamento teórico de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica de microscopía electrónica de barrido es una de las herramientas más relevantes en el campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Permite realizar ensayos no destructivos y análisis in situ de zonas pequeñas (inferiores a $1\mu\text{m}^3$). Cuenta con algunas limitaciones como la falta de detección de la totalidad de elementos, la falta de distinción de estados de oxidación o el análisis semi-cuantitativo limitado a superficies lisas y pulidas.



Figura 2.8. Microscopio SEM Univ.Carlos III.

El sistema en funcionamiento se encarga de detectar mediante sus dos detectores (SE para electrones secundarios y BSE para electrones retrodispersados) la radiación característica de los elementos fruto de los dos tipos de transiciones que se dan en los átomos tras aportar energía mediante el uso de Rayos-X, la transición radioactiva

identificando la emisión de fotones y la transición no radioactiva mediante la emisión de electrones Auger (electrones emitidos tras la desaparición de un electrón interno en un átomo).

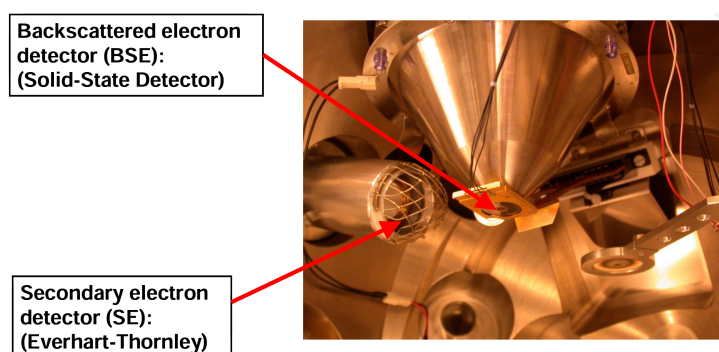


Figura 2.9. Disposición de los detectores en el SEM.

Los picos de Rayos-X en el espectro de EDS indican los elementos presentes en la muestra a analizar. Mediante la utilización de una base de datos y el trabajo de personal cualificado con experiencia en la clasificación de elementos mediante esta técnica es posible identificar picos pequeños y/o picos ocultos por otros picos de elementos más intensos (**Figura 2.10.**).

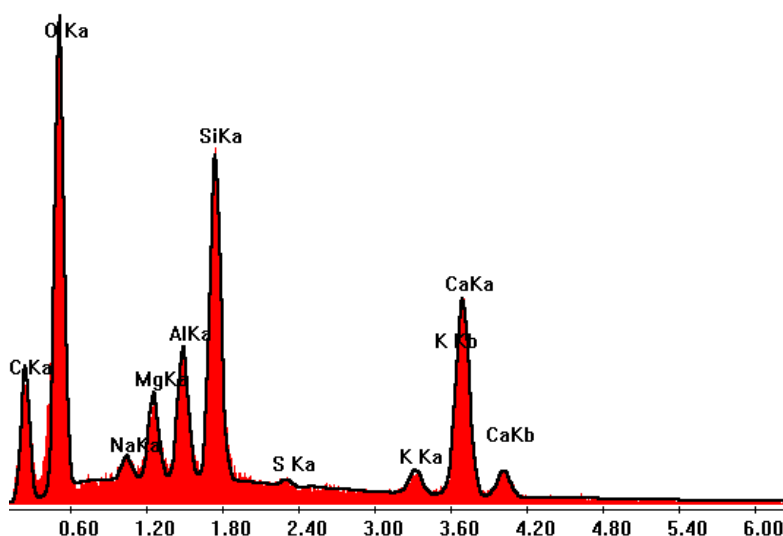


Figura 2.10. Espectro analizado de EDS (Mortero).

Para su correcto funcionamiento, el SEM opera en condiciones de vacío en el interior de su cámara de análisis y a una tensión entre 10 y 15 kV. A causa de estas condiciones, es posible que se produzca un efecto de carga en la superficie a analizar. El efecto de carga consiste en que los electrones son atrapados en la superficie de la muestra y generan un campo de repulsión electrostático. Esta carga se puede prevenir mediante recubrimientos o trabajando a voltajes menores. Los recubrimientos más comunes por cuestiones económicas son el oro y el carbono (grafito), aunque se obtienen mejores resultados con el platino [29].



Figura 2.11. Máquina de Sputtering.

Capítulo III **Procedimiento Experimental**

3.1. Probetas de Mortero

Siguiendo el plan de preparación de los morteros para llevar a cabo el ataque por sulfatos, se prepararon dos modelos de probetas distintas en función de su contenido en CV.

Se dispone de un modelo de probetas catalogado la letra F, las cuales se fraguaron con CV sin tamizar designadas en el proyecto con la etiqueta CV140 en referencia a que poseen un tamaño de partícula menor que 140 μm , mientras que un segundo modelo de probetas catalogado con la letra G se fraguaron con CV tamizadas designadas mediante la etiqueta CV20, por poseer un tamaño de partícula menor a 20 μm .

Materiales	F01	F04 (CV140)	F02 (CV140)	F03 (CV140)
CEM I (42,5)	1	0,9	0,75	0,5
Arena (Normsand)	3	3	3	3
Agua Grifo	0,6	0,6	0,6	0,6
CV	0	0,1	0,25	0,5
Total	4,6	4,6	4,6	4,6
Materiales	G04 (CV20)	G02 (CV20)	G03 (CV20)	
CEM I (42,5)	0,9	0,75	0,5	
Arena (Normsand)	3	3	3	
Agua Grifo	0,6	0,6	0,6	
CV Tamizadas	0,1	0,25	0,5	
Total	4,6	4,6	4,6	

Tabla 3.1. Formulaciones de mortero empleados en el estudio.

Todas las probetas empleadas para este estudio fueron moldeadas en forma cilíndrica con un diámetro de 5 cm y una altura comprendida en un rango entre [4,8 – 5,4] cm.

El curado de las probetas tuvo una duración de 30 días. Tras dicho curado se desmoldaron y se reservaron cuatro probetas por formulación (un total de 28

probetas) para realizar un tratamiento de carbonatación previo a su inmersión en las disoluciones.

La arena que se utilizó para la fabricación de los morteros fue arena de río normalizada, compuesta por sílice, basalto, andesita y caliza. Para el cemento se utilizó el aglomerado CEM I compuesto por óxidos de silicio, aluminio, hierro y manganeso.

3.2. Variación dimensional

Justo antes de iniciar la inmersión y al final del ataque se realizaron medidas dimensionales a cada uno de los morteros con el fin de determinar el porcentaje de expansión así como realizar una inspección visual para determinar el posible hinchamiento, agrietamiento y/o cambio de color.

Para la toma de medidas se estableció una distribución de zonas a lo largo de la probeta considerando su diámetro, caracterizadas como Zona Superior (ZS), Zona Media (ZM) y Zona Inferior (ZI). También fue medida su altura. Todas las mediciones dimensionales fueron realizadas con un calibre de precisión $\pm 0,05$ mm.

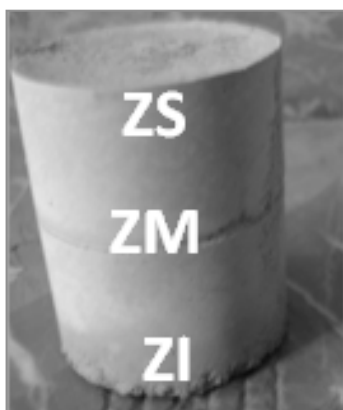


Figura 3.1 Distribución de zonas en la probeta.

La ecuación para la determinación de la variación dimensional se expresa de la siguiente forma:

$$Expansión = \frac{\phi_f - \phi_o}{\phi_o} \times 100\% \quad \text{Ec3.1}$$

Donde:

Expansión = expansión del morteros después del ensayo (%).

ϕ_o = diámetro inicial de la probeta antes del ensayo (mm).

ϕ_f = diámetro final de la probeta después del ensayo (mm).

Para dotar de carácter objetivo la variación en el hinchamiento, agrietamiento y el cambio de color, se establecieron una serie de tablas divididas en las zonas antes mencionadas en el mortero, asignando un valor comprendido desde 0 (sin cambio aparente) hasta un máximo de 10 (totalmente hinchada, agrietada y/o coloreada).

3.3. Tracción indirecta

Para la realización del ensayo de resistencia a tracción indirecta se utiliza un equipo de tracción Microtest con celda de carga de 50 kN (**Figura 3.2**). Haciendo uso de las recomendaciones de la norma UNE-EN-12390-6:2001 [26], se determina de forma indirecta la resistencia a tracción de los morteros.



Figura 3.2. Equipo de medición de tracción.

Para la realización del ensayo se sigue el siguiente procedimiento:

1. Para la correcta sujeción de los morteros durante el ensayo se emplean mordazas tipo prensa. A estas mordazas se le adosan listones de madera de balsa según dos generatrices diametralmente opuestas cuyas dimensiones son de 100x15x3 mm de longitud. Estos listones se pegan a las mordazas mediante un adhesivo cianocrilato por su rápido curado, dado que durante el ensayo es posible que los listones de madera se desprendan y se necesite su recolocación.
2. Mediante el control manual, se posiciona la probeta tal como se ilustra en la **Figura 3.2**, ajustando la mordaza superior hasta el punto en el cual la probeta no se desplaza de su posición, pero sin que la mordaza comience a ejercer una presión sobre ella.
3. Tras colocar la placa protectora para evitar que trozos de mortero salgan despedidos, se inicia el ensayo programando una velocidad de desplazamiento del pistón de 2mm/min y una configuración de movimiento a compresión con un inicio y un fin de rampa determinados para evitar que, una vez quebrada la probeta, el avance de la mordaza siga continuando.
4. La tensión máxima de rotura para cada probeta se obtiene directamente del registro electrónico de la máquina.

Tras la finalización del ensayo las probetas quedan partidas en dos mitades simétricas a causa de la posición en la que fueron ensayadas. Con dichas mitades se procede a continuación a realizar un ensayo de carbonatación para conocer en qué medida el CO₂ fue capaz de penetrar en las probetas.

3.4. Grado de carbonatación

Para la medición de la profundidad de la carbonatación se aplica sobre la superficie interior de las probetas una disolución de fenolftaleína (indicador que vira de incoloro a magenta intenso dependiendo del pH) al 1 % en peso, usando como diluyente etanol y agua destilada.

Antes de la carbonatación, el mortero posee un pH bastante alto (12-13) y gracias a dicho tratamiento disminuye hasta valores casi neutros (en torno a 8). En este ensayo puede apreciarse la reacción de la fenolftaleína en las zonas no carbonatadas de pH básico virando a color magenta y permaneciendo incolora en las zonas de pH neutro.

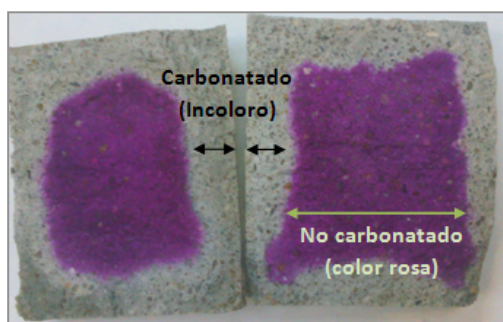


Figura 3.3. Fotografía ejemplo de mortero con la disolución de fenolftaleína.

Para la realización del ensayo se sigue el siguiente procedimiento:

1. Previa disposición de las probetas sobre una superficie plana, se procede a aplicar la disolución sobre la superficie de las mismas con la ayuda de un pincel.

2. Tras esperar a que la fenolftaleína reaccione por completo virando a magenta (entre 2-3 min aprox.), se procede a realizar la medición de la profundidad de la carbonatación del CO_2 mediante el uso de un calibre de precisión $\pm 0,05$ mm, midiendo la distancia comprendida entre el borde de la probeta y la zona magenta. Para obtener una buena fiabilidad en los resultados se realizan 3 medidas por probeta (**Figura 3.4.**).

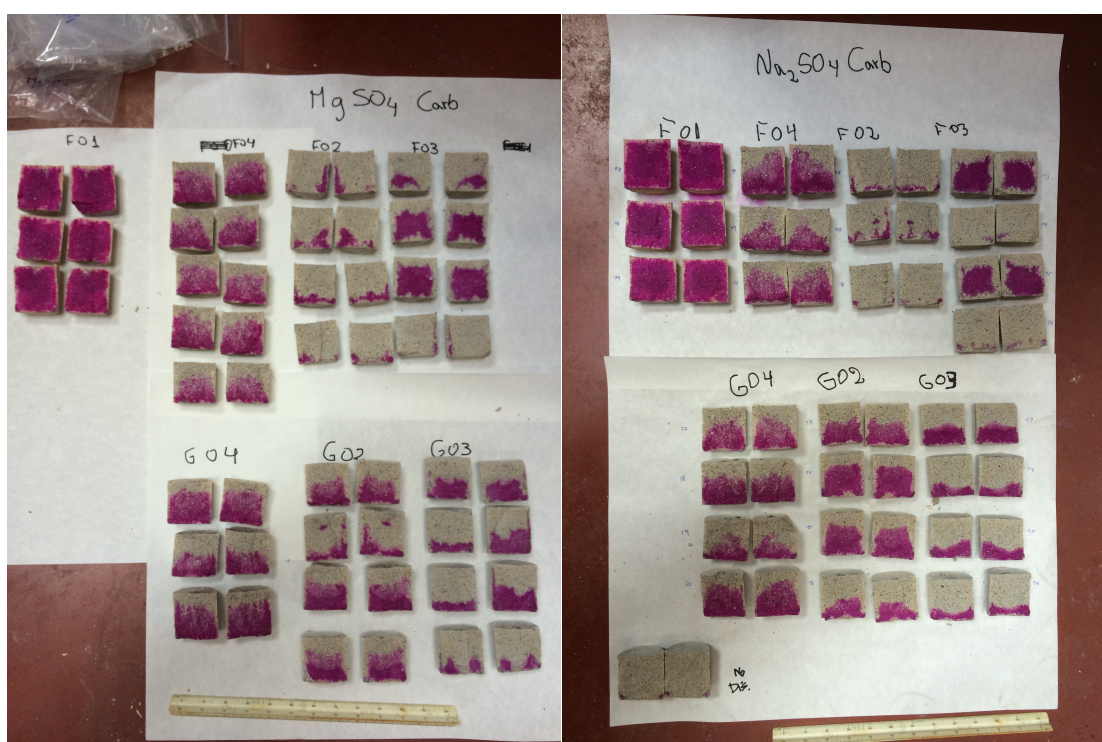


Figura 3.4. Fotografía de distribución de las probetas carbonatadas tras aplicar el indicador de fenolftaleína.

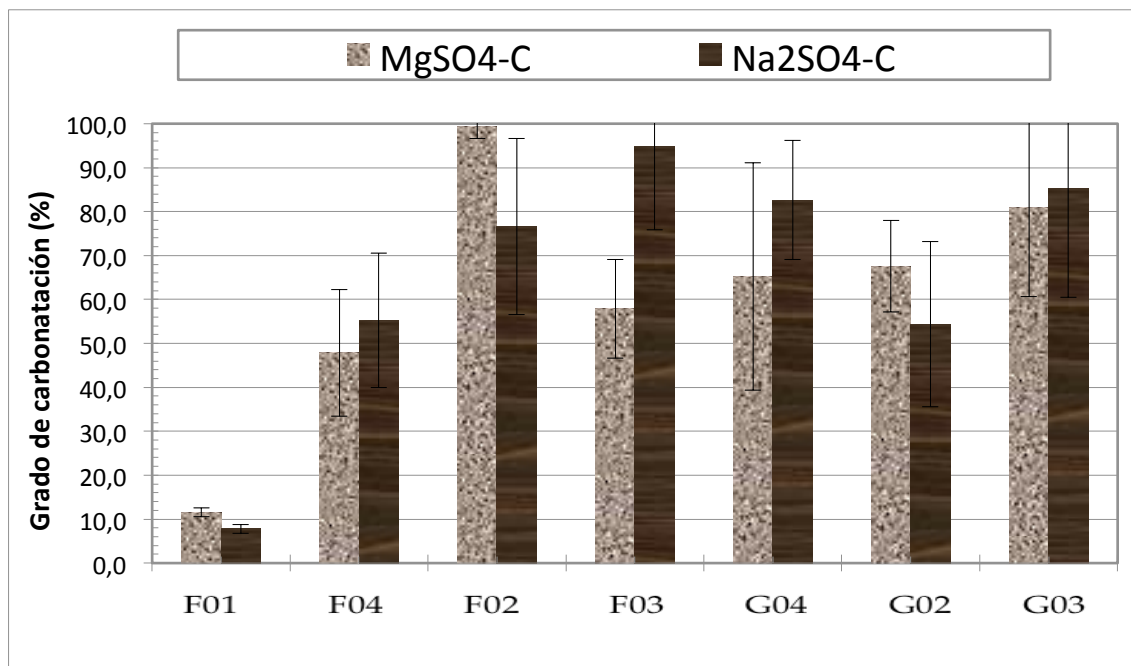


Figura 3.5. Grado de carbonatación en morteros carbonatados.

Para la carbonatación se introdujeron las probetas en una cámara de carbonatación durante 4 meses, inyectando diariamente aire enriquecido con un 10% de CO_2 (de 40 a 60 l por día).

3.5. Medida de Densidad

Para realizar las mediciones de densidad mediante picnometría y Arquímedes es necesario, como se ilustra en el capítulo anterior, realizar un troceado previo de los morteros seccionados a la mitad tras el ensayo de tracción indirecta. Para garantizar una buena manipulación de las muestras en los ensayos, así como unos resultados acertados, se realiza un troceado del mortero para picnometría del orden de 1 cm o menor, dado que el recipiente de ensayo del picnómetro requiere dichas dimensiones. Para el ensayo de Arquímedes se realiza un troceado del orden de 2-3 cm para poder aplicar de forma correcta el sellante.



Figura 3.6. Muestras para medida de densidad.

Durante el tiempo de duración de ambos ensayos, las muestras se encontraron almacenadas en una serie de recipientes herméticos con una base de sílica gel para evitar la absorción de humedad por parte de los morteros.

En los ensayos picnométricos, además de realizar los ensayos con mortero troceado, se repitieron los ensayos para mortero en forma de polvo, con el fin de utilizar los resultados obtenidos para el cálculo de la porosidad y de esta manera garantizar unos resultados fiables sin tener incertidumbres generadas por la existencia de la porosidad cerrada.

3.5.1. Densidad Picnométrica

Haciendo uso de las recomendaciones de la norma UNE-EN 933-2:1996 [27], se procede a realizar los ensayos de picnometría:

1. En primer lugar, es necesario abrir la válvula de la bala de helio para que circule dicho gas hacia el picnómetro. Se comprueba que el picnómetro esté calibrado de forma correcta. Dadas las dimensiones del recipiente portamuestras, puede calibrarse con el uso de dos bolas de acero con peso y

densidad conocidas, eligiendo el uso de una sola bola o de ambas en función de la cantidad del recipiente que ocupará la muestra durante el ensayo. También puede determinarse el uso de la tapa del porta-muestras en función del estado de la muestra. En nuestro caso se elige la calibración correspondiente a una bola con tapa, puesto que el mortero es fácilmente volatilizable y es de interés que la muestra sea lo más homogénea posible.

2. Una vez constatada la calibración del picnómetro, se procede a pesar en la báscula la muestra a ensayar. Esta medición se realiza tarando previamente el porta-muestras y posteriormente se introduce una cantidad entre 3 y 4 g de muestra (la cantidad correspondiente para no sobrepasar el llenado recomendado para la calibración de una bola con tapa).

3. Tras introducir el valor del peso de la muestra en el picnómetro, se tapa el porta-muestras y se introduce en el picnómetro. Una vez cerrado correctamente, se procede a iniciar el ensayo, de duración aproximada de 20 min.

4. Al finalizar, el aparato imprime un dossier en el cual aporta datos de densidad de las 5 mediciones que realiza durante el ensayo para cada muestra.

3.5.2. Densidad Arquímedes

Para la realización del ensayo se hace uso de la norma UNE EN 933-1:2012 [28]:



Figura 3.7. Montaje para el ensayo de Arquímedes.

1. En primer lugar realizamos sobre una superficie plana una distribución de 6 muestras por cada serie de probetas carbonatadas, localizando cada una sobre un papel DIN A2 con el fin de prevenir la adherencia de la muestra a la superficie cuando se aplique el sellante.
2. Una vez localizadas las muestras se realiza un pesado de cada una de ellas en la balanza, para conocer el valor de su peso antes de la aplicación del sellante.
3. Tras medir su peso, se procede a recubrir cada muestra aplicando el sellante con la ayuda de un pincel, dando un total de 3 manos para garantizar el correcto sellado. Entre cada mano se deja secar un tiempo de 24h.

4. Una vez selladas y completamente secas, se realiza de nuevo una medición de su peso con el fin de conocer la masa de sellante que se ha aplicado en cada muestra comparándolas con la masa que se midió antes de recubrirlas.

5. Después de pesar cada muestra, se realiza el montaje para el ensayo sobre la balanza (**Figura 3.7**), introduciendo el soporte para la muestra en el interior del vaso de precipitados que contiene el etanol. Tras el previo tarado, se deposita con ayuda de unas pinzas la probeta sellada y, si el peso no varía durante el pesado, se anota dicho valor. En caso de que el peso sufriera variaciones, estaría indicando que parte de etanol está penetrando a través de los poros de la muestra fruto de una mala aplicación del sellado, por lo que sería necesario su secado y posterior recubrimiento extra.

3.6. Preparación de probetas

Tanto para la aplicación de DRX como para SEM es necesario tener una superficie de análisis en el mortero totalmente pulida, así como de tamaño adecuado para los porta-muestras de ambos aparatos. Para realizar el corte previo, se utilizó un centro de mecanizado equipado con un disco de muela diamantado.

Puesto que durante el corte se utiliza la taladrina como lubricante y fluido refrigerador, las muestras de mortero absorben una cantidad de agua que posteriormente se elimina introduciendo los morteros cortados en el desecador termoestático.



Figura 3.8. Porción de mortero.

3.6.1. Embutición

La embutición de las probetas de mortero es necesaria para el correcto análisis posterior en el SEM, dado que es necesario que la probeta tenga una base totalmente plana, así como que disponga de una superficie suficiente para localizar sobre ella la banda conductora de grafito que conecta la base del porta-muestras con la muestra de mortero.

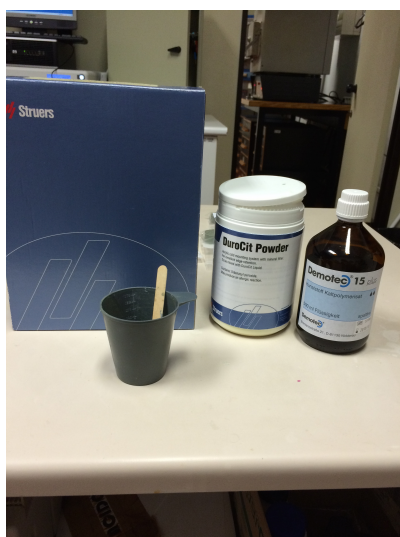


Figura 3.9. Resina de embutición.

No es posible realizar una embutición en la cual se incremente la temperatura durante la solidificación ya que supondría un cambio en la microestructura de las fases del mortero, por lo que se realizó una embutición en frío utilizando como resina en polvo DuroCit Powder de Struers utilizando un catalizador líquido de la marca Demotec (Figura 3.9.).

Para realizar la embutición se sigue el siguiente procedimiento:

1. Se dispone de los moldes de dimensiones adecuadas para el porta-muestras del SEM, colocando la cara que se elija para ensayar sobre el fondo del molde.
2. Tras dicha colocación, se procede a realizar la mezcla de la resina en un recipiente plástico, añadiendo la resina en polvo junto con el catalizador y removiendo la mezcla hasta obtener un color uniforme y homogéneo con una textura densa.

3. Una vez realizada la mezcla, se añade sobre los moldes hasta cubrir en su totalidad, rellenando si es necesario por la contracción que sufre la resina al solidificar.
4. Tras la solidificación, que suele estar comprendida en unas dos o tres horas, se procede a desmoldar. Es una tarea fácil dado que los moldes son elásticos.



Figura 3.10. Moldes con resina antes de la solidificación.

3.6.2. Desbaste

Para desbastar tanto las probetas embutidas para SEM como las que se encuentran sin embutir para DRX se sigue el mismo procedimiento:

1. Se desbastan las probetas utilizando lijas de carburo de silicio de diferente granulometría hasta alcanzar el grado #1000 haciendo uso de una pulidora automática lubricando el proceso mediante agua.
2. Tras llegar a dicho grado se procede a realizar un pulido con polvo de alúmina de tamaño 1 μm y 0,3 μm .

Tras finalizar el desbaste es apreciable que la superficie a ensayar se encuentra libre de marcas producto del corte (**Figura 3.11.**).

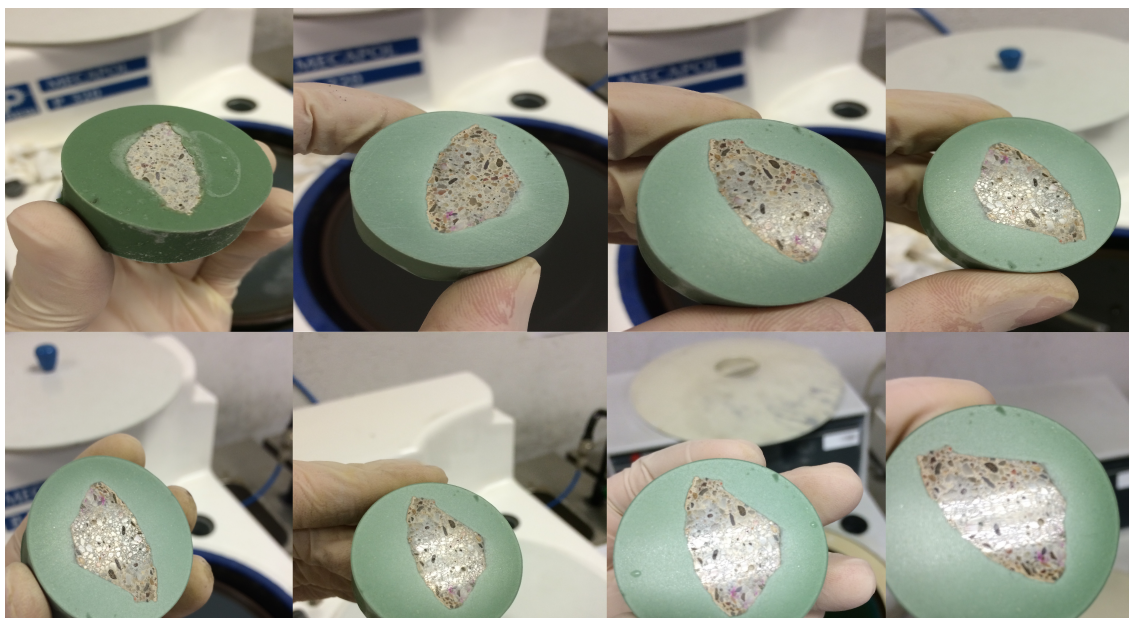


Figura 3.11. Secuencia de desbaste y pulido.

3.7. DRX

Para realizar el ensayo de DRX se parte de las probetas sin embutir y correctamente pulidas.

1. En primer lugar se fija la probeta mediante el uso de una masilla adherente al porta-muestras del aparato, localizando la superficie pulida hacia el sensor.
2. Para definir las condiciones del ensayo, se introduce en el programa la radiación de referencia que se utiliza para el experimento, en nuestro caso la correspondiente a la línea K_{α} del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Tras ello, se programa un ángulo 2θ comprendido entre 5° y 70° con un avance de paso de $0,02^{\circ}$. El tiempo entre un paso y otro es de 10 s y se realiza a una velocidad de $0,02^{\circ}/s$.

El ensayo por probeta según dichas condiciones tiene una duración de 10 h. Se programa un avance tan lento del rayo para poder determinar correctamente las fases contenidas en el mortero evitando de esta manera errores por solapamiento de picos.

3. Por último, se fija la tensión en 40 kV y la intensidad de corriente en 40mA.

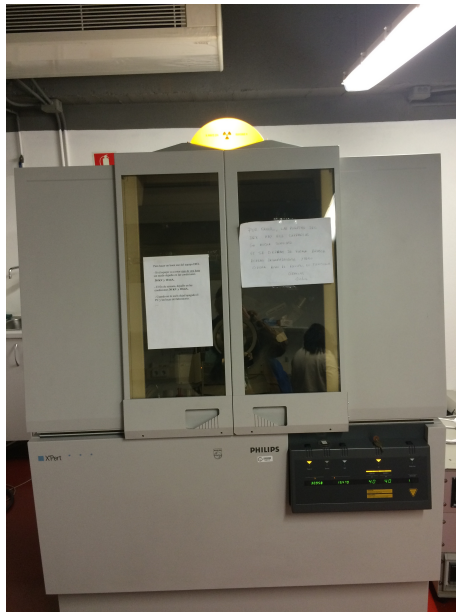


Figura 3.12. DRX en funcionamiento.

3.8. SEM y EDS

Para el correcto uso del SEM, se sigue un procedimiento meticuloso y con un orden concreto:

1. Antes de comenzar, es necesario que exista un medio conductivo entre la muestra y el porta-muestras para obtener una buena visualización de la superficie. Para ello se adhiere sobre la superficie de la resina de embutición hasta tocar la periferia de la muestra una banda adhesiva de doble cara de grafito, fijando esta misma al porta-muestras, cerrando el circuito.
2. Para comenzar, se enciende el botón de High tension (18 kV) y se procede a abrir la puerta del microscopio accionando la función Vent. La muestra ha de colocarse a una distancia de 10 mm respecto a la base la cual se rasa mediante una regla que dispone el aparato.
3. Tras posicionarla, se cierra correctamente la puerta y se procede a hacer el vacío mediante el comando Pump. Tras ello se selecciona una corriente de trabajo de 15kV recomendada para materiales cerámicos.
4. Con todas las condiciones listas, se procede a enfocar correctamente la superficie mediante los mandos que posee el microscopio. Una vez visualizada la superficie de forma nítida, se realiza el ensayo inspeccionando la superficie a distintas ampliaciones buscando la geometría característica de las fases que se espera encontrar mediante el apoyo previo de la bibliografía existente. Al mismo tiempo, se realizan análisis de composición de dichas fases para constatar los resultados obtenidos.

5. Para cambiar de muestra, es necesario repetir el proceso de ventilación de la máquina para despresurizarla, así como cortar la corriente para operar con seguridad.

Capítulo IV **Resultados y Discusión**

Para el análisis ordenado de los resultados se ha dividido el estudio en tres partes en función de las dos disoluciones en las que se han sumergido las probetas expuestas a sulfatos así como la serie de probetas no carbonatadas que se ha ensayado sumergiéndola en agua desionizada para tenerla como referencia.

4.1. Disolución de Sulfato de Magnesio

4.1.1. Porosidad

- Morteros No Carbonatados

Es evidente que la porosidad de los morteros antes de ser sometidos al ataque por sulfatos aumenta a medida que aumenta el contenido en CV (**figura 4.1.**). El contenido en CV en los morteros facilita la reducción de la porosidad mediante la reacción puzolánica (R2.2). Sin embargo, esta reacción es muy lenta y transcurre a menor velocidad que el proceso de hidratación normal del cemento. Tras 1 mes de curado, las probetas con adiciones presentan porosidades que son todavía mayores que las del cemento sin adiciones, aunque bastantes similares.

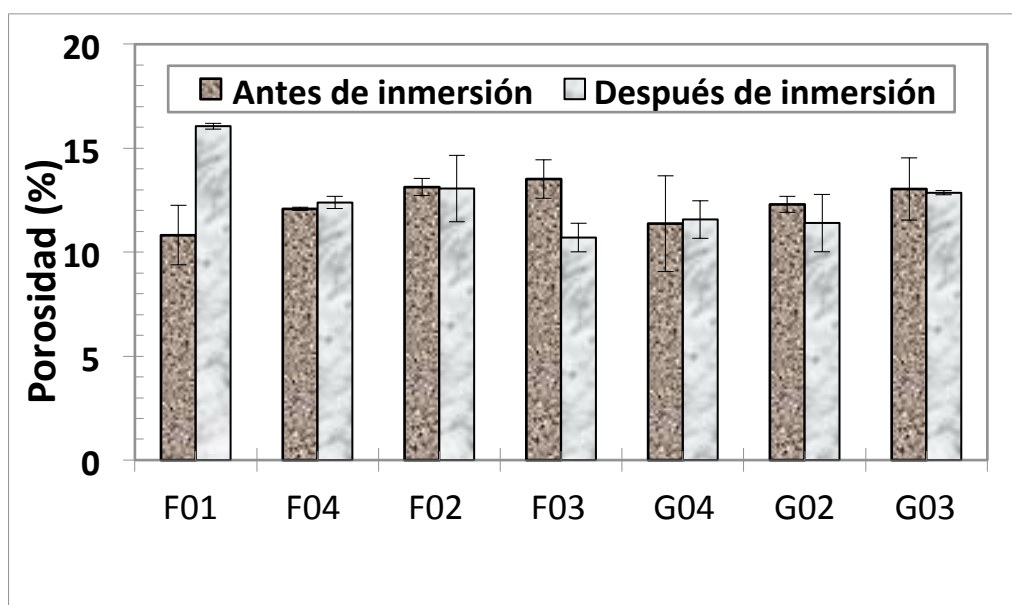


Figura 4.1. Porcentaje de porosidad en morteros no carbonatados.

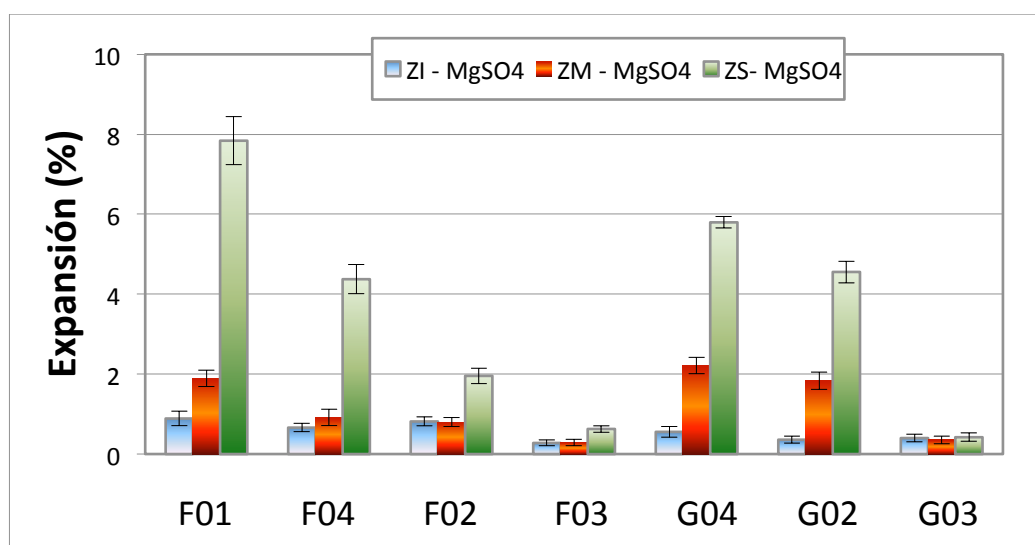


Figura 4.2. Porcentaje de expansión en morteros no carbonatados.

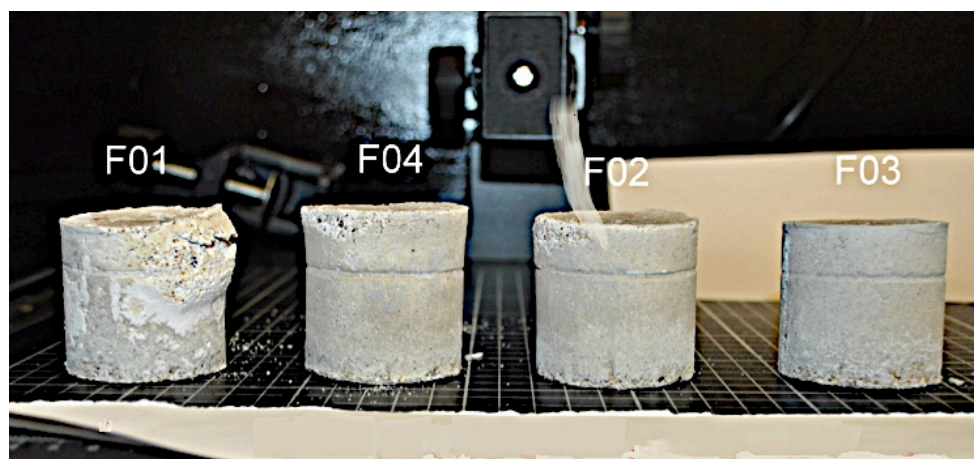


Figura 4.3. Análisis visual de la serie F de morteros no carbonatados.

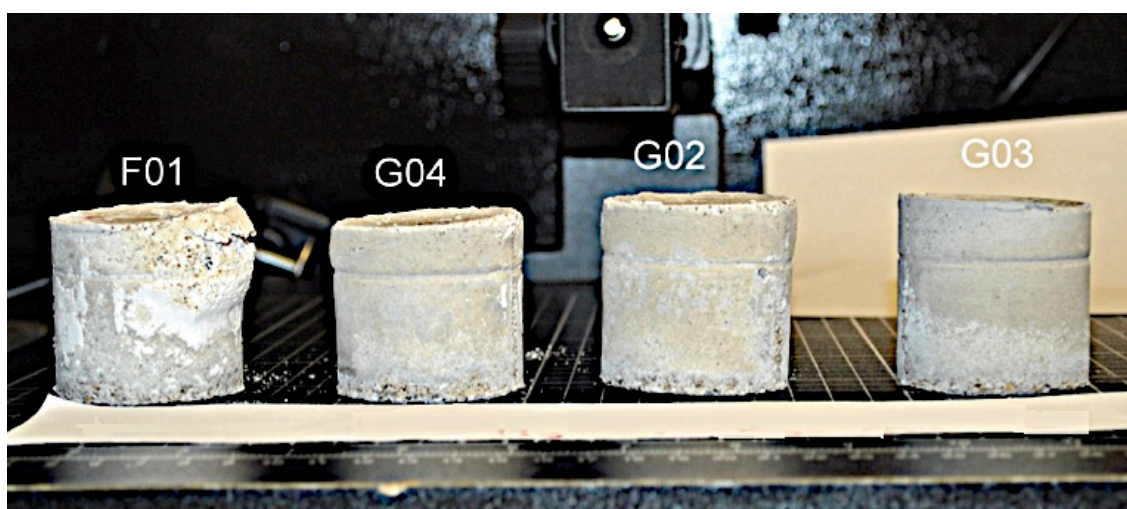
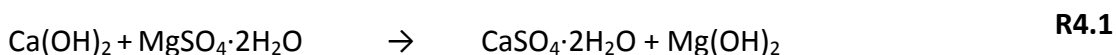


Figura 4.4. Análisis visual de la serie G de morteros no carbonatados con la probeta F01 como referencia.

En la **figura 4.1.** se puede observar que existe una relación entre el contenido en CV y la porosidad que presenta el mortero tras la inmersión. Tras el ataque, la porosidad de cada serie comparada con su porosidad antes de ser sumergidas comienza a disminuir, haciéndose notable esta disminución en la probeta F03, cuyo contenido de CV es el mayor de los ensayados. La única probeta que no las contiene, la F01, presenta una porosidad notablemente superior a su valor inicial es la más deteriorada (**figuras 4.3. y 4.4.**). Las **figuras 4.3. y 4.4.** aportan a su vez una impresión visual en la cual se demuestra que a medida que el contenido en CV aumenta, las probetas sufren en menor medida hinchamientos, deterioros o cambios de color. La **figura 4.2.** coincide con lo observado tanto en las **figuras 4.3. y 4.4.** como en la **figura 4.1.**, indicando que el mayor porcentaje de expansión se produce en la zona superior de la probeta. El deterioro es mayor en la zona superior porque es la zona de menor densidad en el mortero, dado que al fraguar, los componentes más densos tienden a depositarse en las zonas inferior y media. La porosidad de esta zona permite una mayor penetración hacia el interior del mortero de los sulfatos de magnesio, que son los que causan el deterioro. Los iones sulfato reaccionan con la portlandita existen en los poros del mortero formado yeso, que es una fase expansiva y explica el hinchamiento observado (**figura 4.2.**).



Además, la brucita tiene muy baja solubilidad 0,01 g/l. La disolución saturada del Mg(OH)_2 tiene un pH de 10.5, a diferencia de las disoluciones saturadas de Ca(OH)_2 y NaOH , que normalmente condicionan el pH de los poros del mortero, y hace que esté entre 12,4 y 13,5. Esta disminución del pH dentro de los poros hace que se desestabilice el gel C-S-H, que es uno principales responsables de la integridad estructural del mortero, dando un gel M-S-H ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que no tiene propiedades estructurales.

Las CV reaccionan con la portlandita (R2.2), disminuyendo la reserva alcalina del mortero. Dado que el ataque de los sulfatos tiene lugar a través de la portlandita, la adición de CV ha provocado que el ataque sea menor, como se pueden ver en los datos de expansión (**figura 4.2.**).

- Morteros Carbonatados

En el caso de los morteros carbonatados, se puede observar una ligera disminución de la porosidad con la inmersión (**figura 4.5.**). Esto es debido a que el Clinker sigue fraguando, al igual que la reacción puzolánica, durante el tiempo de exposición. La disminución es mayor con las CV más finas, debido a que tienen una mayor superficie específica, y por tanto mayor reactividad. En la **figura 4.6** puede observarse que las expansiones son pequeñas. Esto se debe a que la reacción entre sulfatos y portlandita no tiene lugar apenas, ya que esta última se ha consumido casi totalmente con la carbonatación.

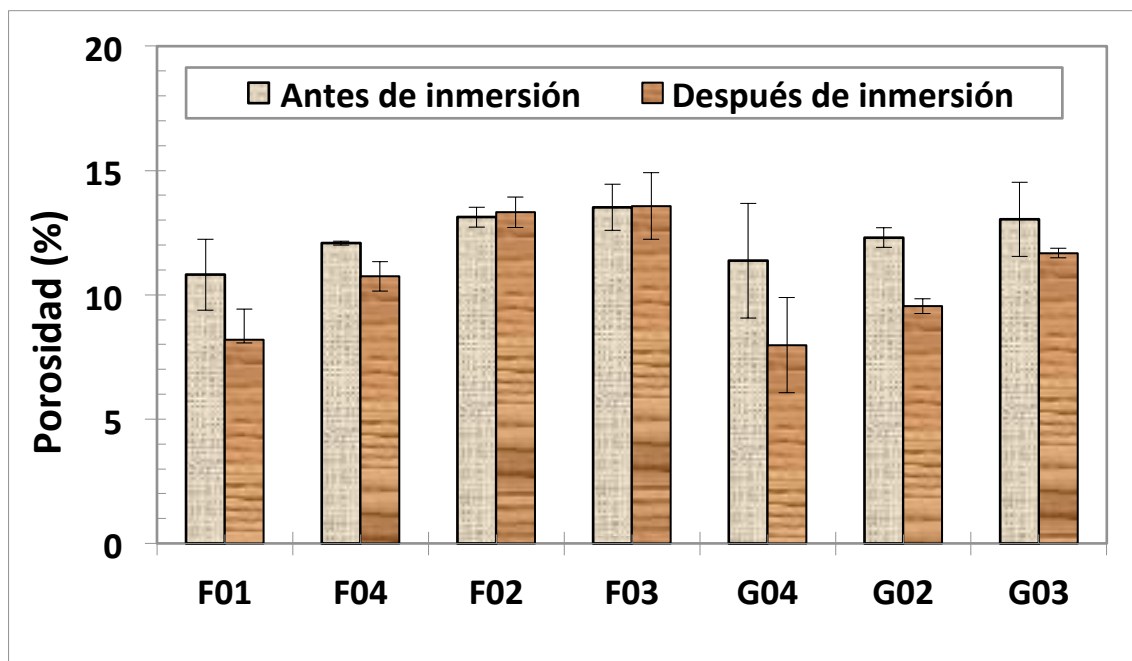


Figura 4.5. Porcentaje de porosidad en morteros carbonatados.

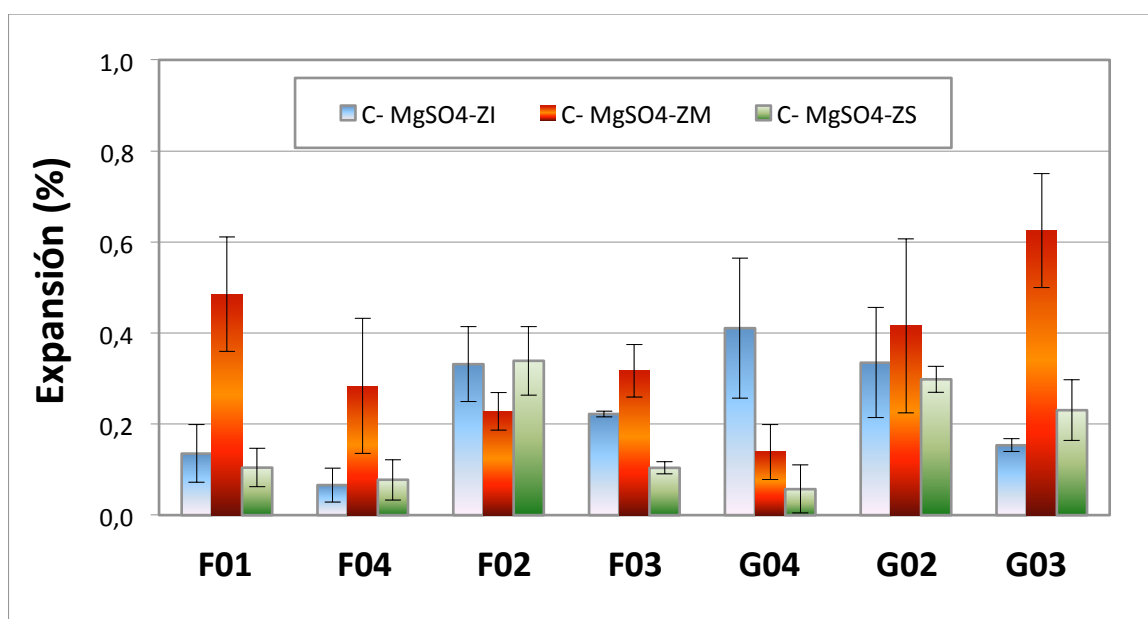


Figura 4.6. Porcentaje de expansión en morteros carbonatados.

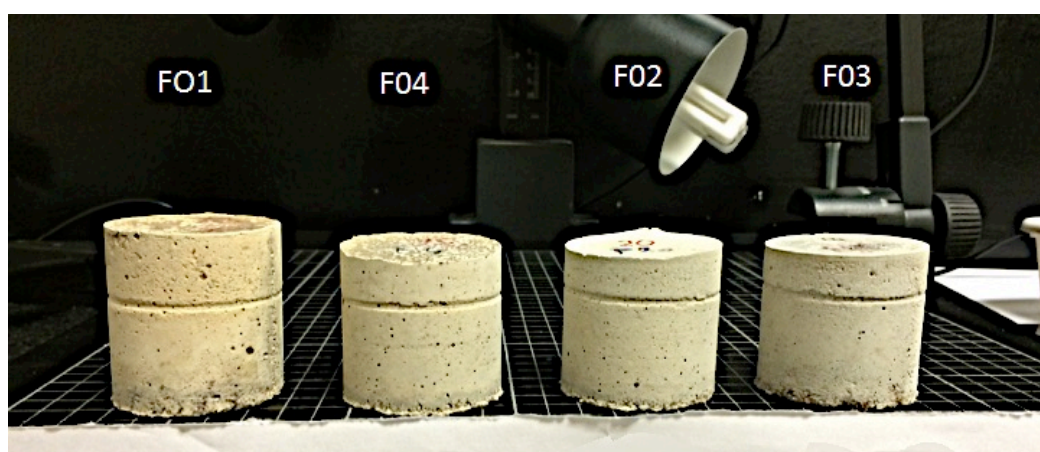


Figura 4.7. Análisis visual de la serie F de morteros carbonatados.

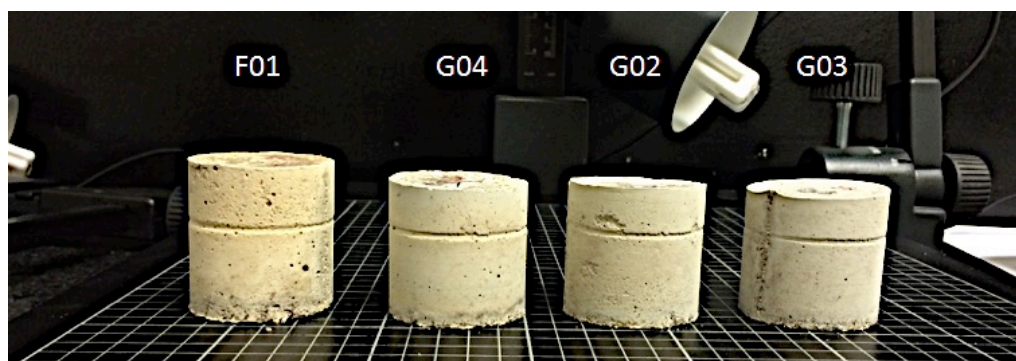


Figura 4.8. Análisis visual de la serie G de morteros carbonatados con la probeta F01 como referencia.

La expansión que muestra la **figura 4.6** se encuentra por debajo del 1% coincidiendo con el análisis visual que sugieren las **figuras 4.7 y 4.8**, en las cuales se puede apreciar que las probetas no han sufrido ningún tipo de variación en su aspecto.

Esto parece indicar que la carbonatación se ve favorecida en función de las CV aunque es difícil determinar el porcentaje favorable con los datos obtenidos, dado el grado de carbonatación se ve afectado por la posición que ocupa cada probeta en el interior de la cámara de carbonatación mientras se desarrolla el ensayo permitiendo en mayor o menor medida la penetración del CO_2 a lo largo de su superficie.

La explicación a que las probetas carbonatadas no sufran expansión ni deterioro se debe a que la carbonatación disminuye la alcalinidad del mortero hacia un pH menos alcalino (en torno a 9), así como favorece la reacción del CO_2 con la portlandita transformándola en calcita, la cual no reacciona con el sulfato de magnesio, evitando la formación de compuestos como la brucita que provocan en el mortero un aumento de su volumen en las zonas en las que se localizan. [24]

La probeta tipo F01 en este caso, al contrario que lo sucedido con los morteros no carbonatados, presenta una disminución de su porosidad tras la inmersión a pesar de no poseer CV. Puede darse explicación a dicho suceso gracias a la carbonatación, ya que está demostrado que es capaz de reducir la porosidad al favorecer depósitos de calcita que se localizan en los poros [23].

4.1.2. Densidad

- Morteros No Carbonatados

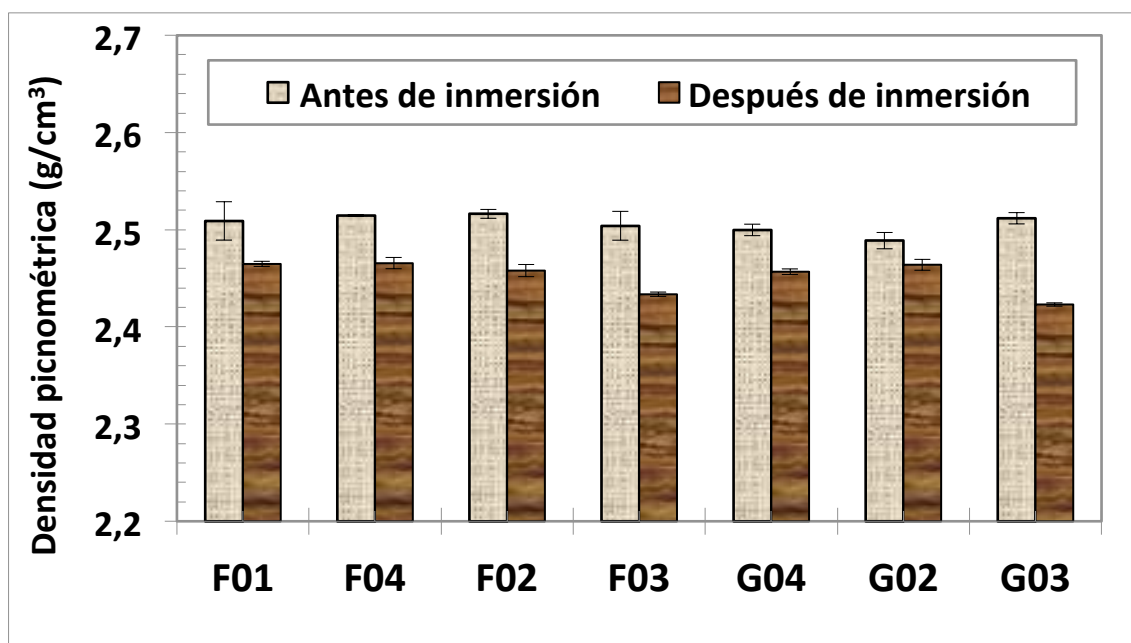


Figura 4.9. Densidad picnométrica en morteros no carbonatados.

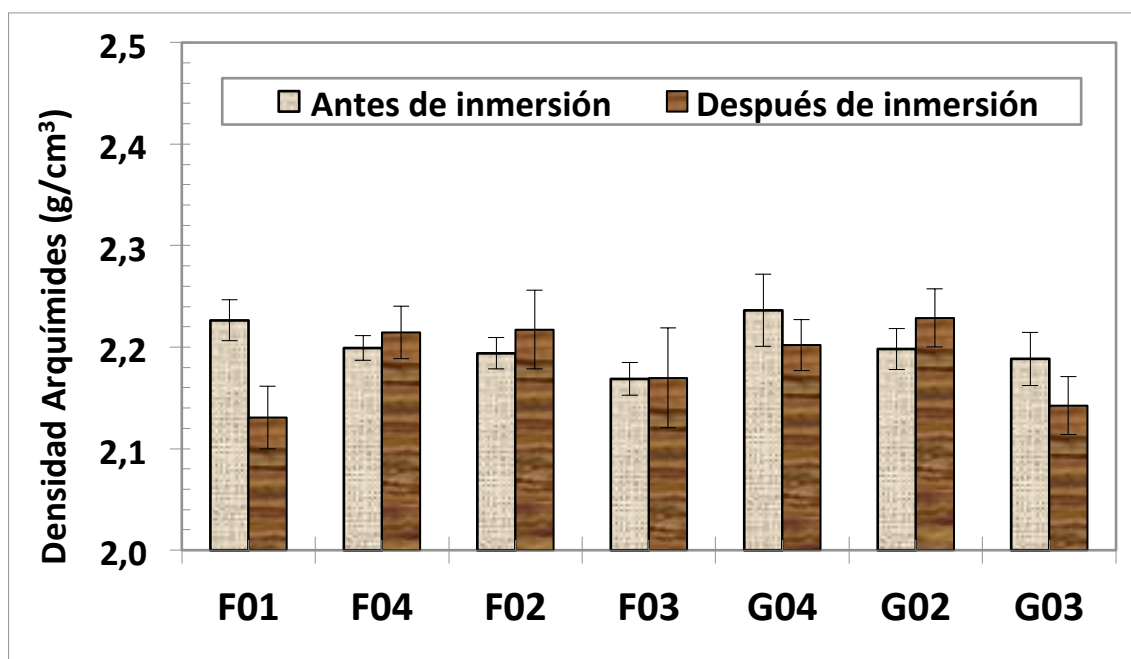


Figura 4.10. Densidad en morteros no carbonatados mediante el método de Arquímedes.

En la **figura 4.9.** se puede apreciar como la densidad absoluta de los morteros disminuye tras la inmersión en sulfatos, que es compatible con la expansión observada en estos materiales. Las variaciones en la densidad, medida por Arquímedes (**figura 4.10.**) son poco significativas, dado que las variaciones de densidad no son mayores que los rangos de error que se calculan para cada ensayo.

Es coherente pensar que la densidad tiene que aumentar dado que la porosidad disminuye en cada probeta tal como se ilustra en la **figura 4.1.** La explicación a la disminución en la densidad se debe al ataque de la disolución, la cual favorece la formación de fases como el yeso y la brucita que tienen mayor volumen que los compuestos de los que provienen (silicatos como la alita y la belita así como la portlandita). Es lógico pensar que, a causa del estado en el que se encuentran las probetas no carbonatadas tras la inmersión en la disolución (**figura 4.3. y 4.4.**) se hayan formado dichas fases y éstas hayan agrietado e hinchado las probetas, produciendo un aumento en su volumen con su correspondiente disminución de densidad.

- Morteros Carbonatados

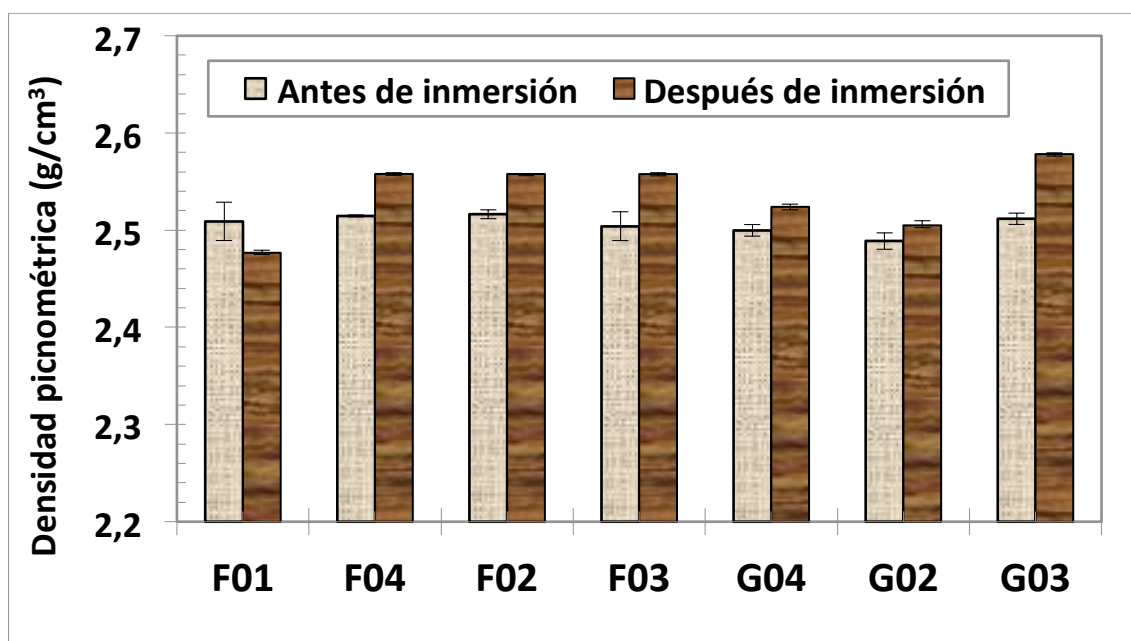


Figura 4.11. Densidad picnométrica en morteros carbonatados.

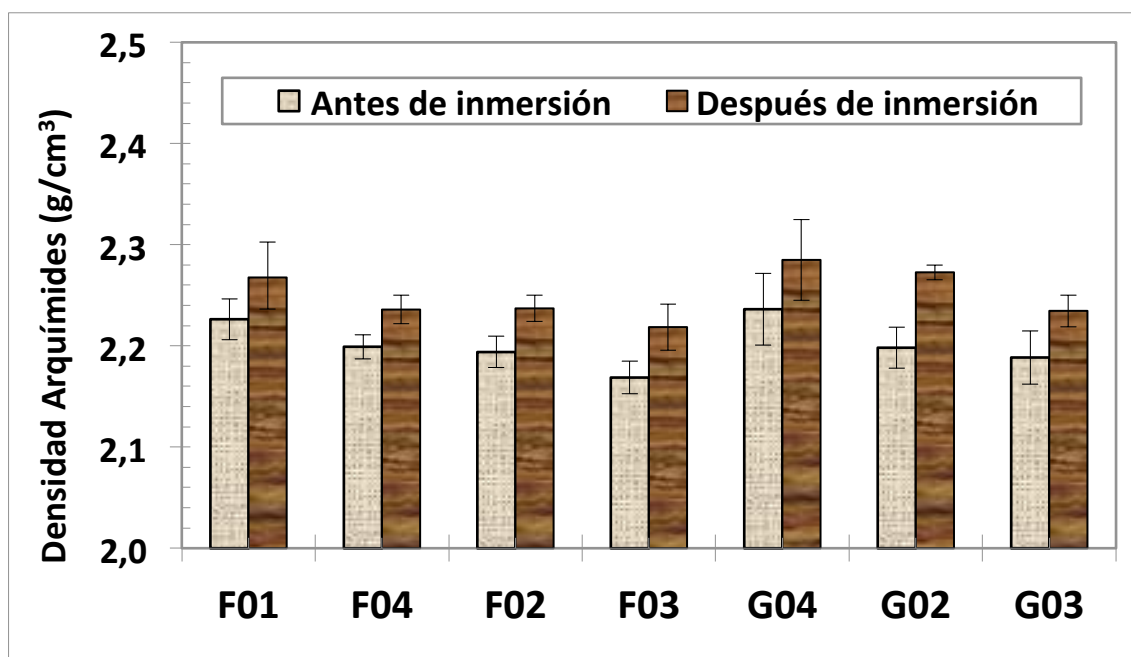


Figura 4.12. Densidad en morteros carbonatados mediante el método de Arquímedes.

En la **figura 4.11.** se puede apreciar un aumento en la densidad absoluta del mortero en todas las probetas salvo en la F01, que no contiene CV. Como ya se ha comentado antes, la reacción con los sulfatos es mínima y en estos materiales, la reacción de fraguado y la puzolánica están teniendo lugar, aumentando la densidad del material. A medida que aumenta el contenido en CV en los morteros la variación de densidad antes y después de la inmersión se hace mayor, pudiendo concluir que las CV favorecen la densificación de los morteros.

La **figura 4.12.** en la que se ilustran los resultados del ensayo de Arquímedes, coincide con los datos aportados por la **figura 4.11.** En el ensayo de Arquímedes se aprecia un aumento generalizado en la densidad de los morteros. La densidad aparente no contempla la cantidad de poros cerrados que poseen las muestras. Por ello los valores de densidad mediante el método de Arquímedes son menores que los aportados por el método de picnometría. Gracias a la carbonatación se consigue disminuir la porosidad del mortero, haciéndolo más compacto y aumentando su densidad [24].

4.1.3. Tracción Indirecta

- Morteros No Carbonatados

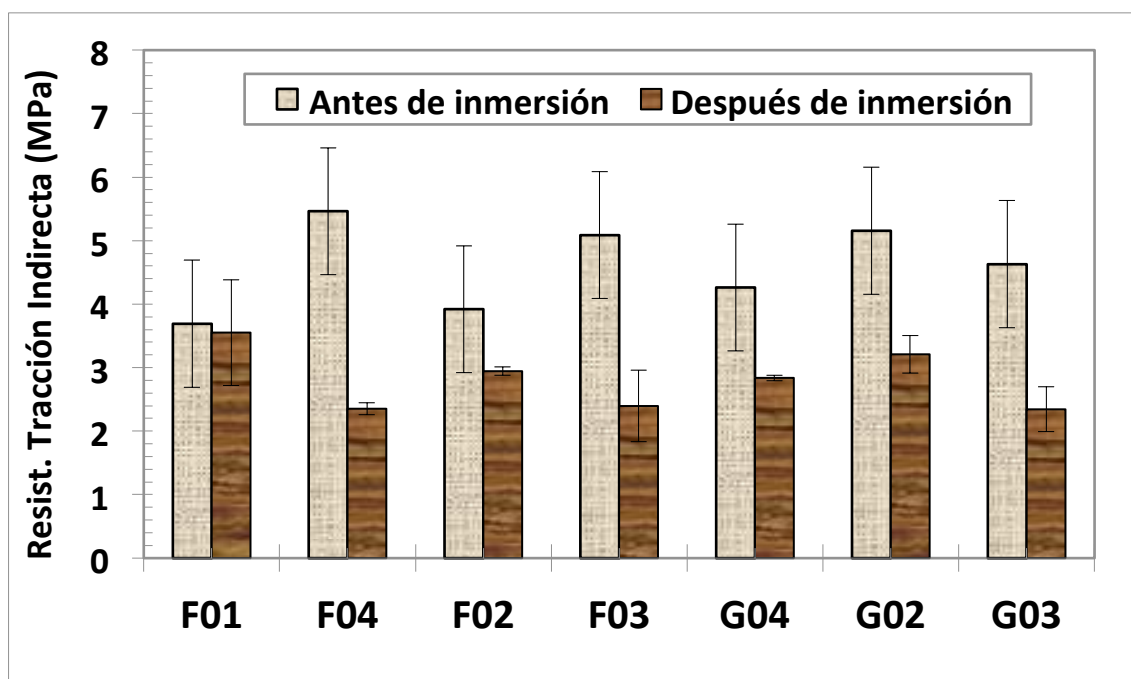


Figura 4.13. Resistencia a tracción indirecta en morteros no carbonatados.

En la **figura 4.13.** se presenta una clara disminución de la resistencia a tracción indirecta en todos los tipos de probetas ensayadas, a excepción aparente de la probeta F01, aunque no es seguro afirmarlo ante la incertidumbre de su rango de error y no es coherente con el valor de porosidad antes de la inmersión que se obtuvo. La disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tiene un pH de 10,5, inferior al normal del cemento, lo que desestabiliza el gel C-S-H, que es un material importante para las propiedades mecánicas del mortero. Por eso se ven esa caída clara en las propiedades mecánicas en este caso.

- Morteros Carbonatados

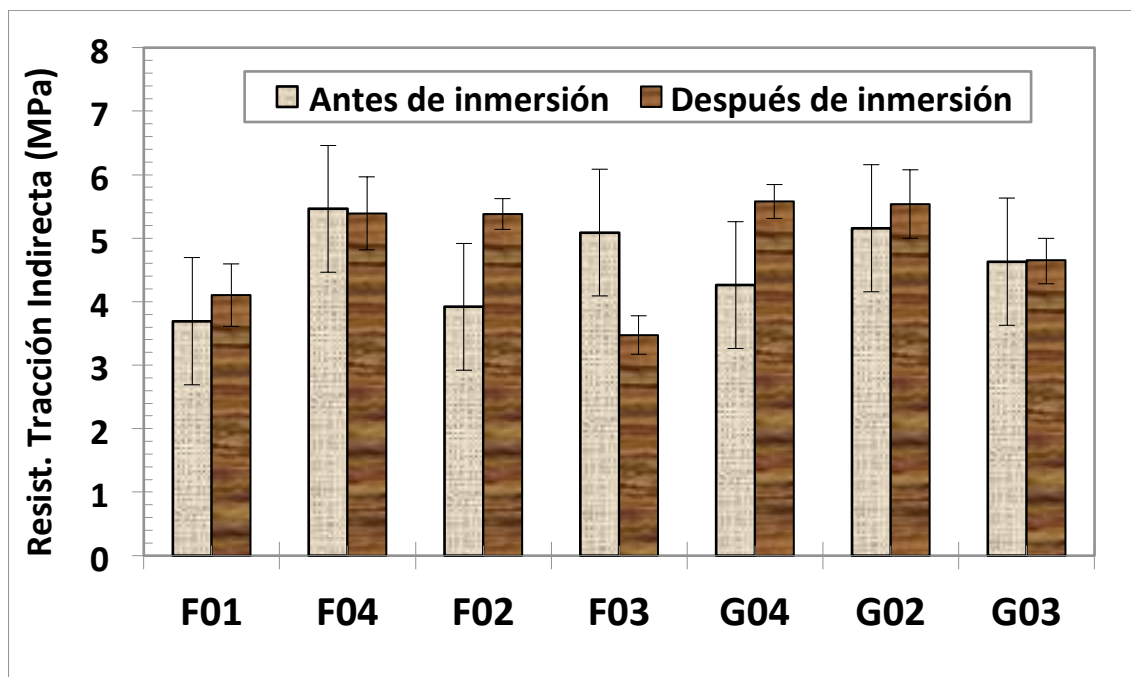


Figura 4.14. Resistencia a tracción indirecta en morteros carbonatados.

En la **figura 4.14.** se presenta una distribución de datos que oscilan entre valores que aportan una mejora en las propiedades mecánicas y valores que proponen una disminución de éstas. En este tipo de ensayos es difícil aportar datos con garantías de incertidumbre bajas, dado que afectan muchos factores que son ajenos a la ejecución del ensayo, como la distribución de fases a lo largo de la directriz elegida para ensayar, la gran heterogeneidad que presentan los morteros o el grado de carbonatación que alcancen. La carbonatación produce con seguridad un aumento en las propiedades mecánicas al densificar el cemento y hacerlo más homogéneo y compacto, por lo que se observa en comparación con la **figura 4.13** que los valores máximos de resistencia reflejados son mayores en las probetas carbonatadas. Además, como los sulfatos no provocan deterioro en los morteros carbonatados, su influencia sobre las propiedades mecánicas es mínima.

4.1.4. DRX

- Morteros No Carbonatados

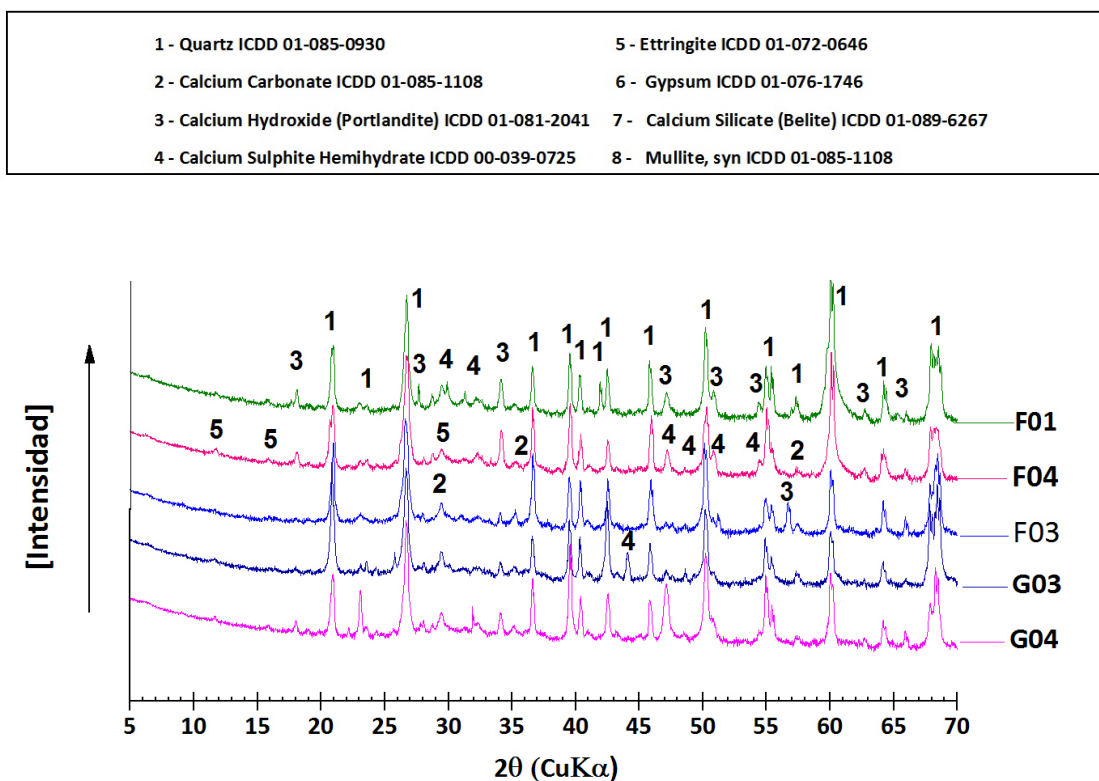


Figura 4.15. Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en morteros no carbonatados.

La **figura 4.15.** representa el resultado del ensayo de DRX de las probetas de mortero no carbonatadas ensayando las probetas que presentan las condiciones más extremas, excluyendo del análisis las series F02 y G02. El compuesto predominante en todos los análisis es el cuarzo (1), dado que un alto porcentaje de sílice compone los morteros. Esta abundancia de sílice supone un inconveniente que se desarrolla en todos los ensayos de DRX del proyecto, dando como resultado una atenuación de los picos de intensidad de los demás compuestos. En las series que contienen una menor cantidad de CV existe una concentración significativa de portlandita, que es capaz de reaccionar con la disolución de $MgSO_4$ dando lugar a fases como la etringita (5), la mullita(8) y la

A pesar de la realización del ensayo a una velocidad de pasada muy pequeña, dilatando los ensayos hasta duraciones de 10 h para asegurar unos resultados correctos, es difícil concretar la existencia de todas las fases que puedan existir en los morteros, dado que la trayectoria del rayo es lineal sobre la superficie con un ángulo determinado.

En la **figura 4.16.** ilustra que las probetas con menor contenido en CV como las series F01 y G04 presentan precipitados de etringita (5), así como la serie F03 contiene mullita (8), ambas fases producto de la reacción de la disolución con los geles de sílice hidratados(4).

Las probetas al estar carbonatadas presentan depósitos de calcita (2) producto de reacción del CO_2 con la portlandita (3), la cual ya no aparece en la composición. Gracias a esta transformación se evita la formación masiva de fases que provoquen el deterioro de los morteros.

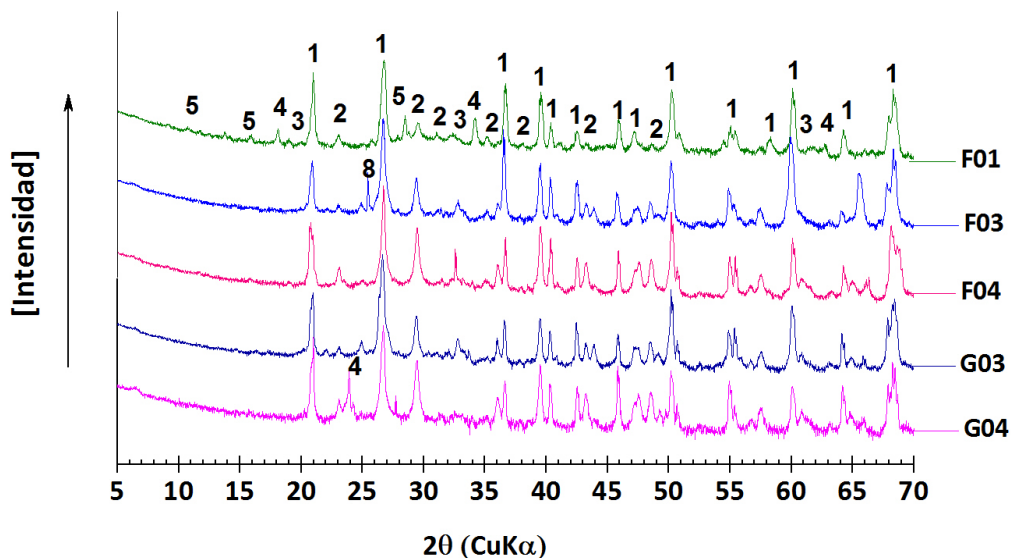


Figura 4.17. Intensidad emitida por la longitud de onda $\text{K}\alpha$ de las fases precipitadas en Morteros Carbonatados (zona inferior).

A su vez, se realizó un análisis de la zona inferior de los morteros para determinar la composición de fases que se presentaban sobre los morteros como zonas moteadas. La composición que se obtuvo es muy similar a la obtenida en la zona superior, lo que era de esperar dado que la porosidad en la zona inferior del mortero es menor que en la zona superior, dificultando la formación de las fases.

4.1.5. SEM y EDS

- Morteros No Carbonatados

F01

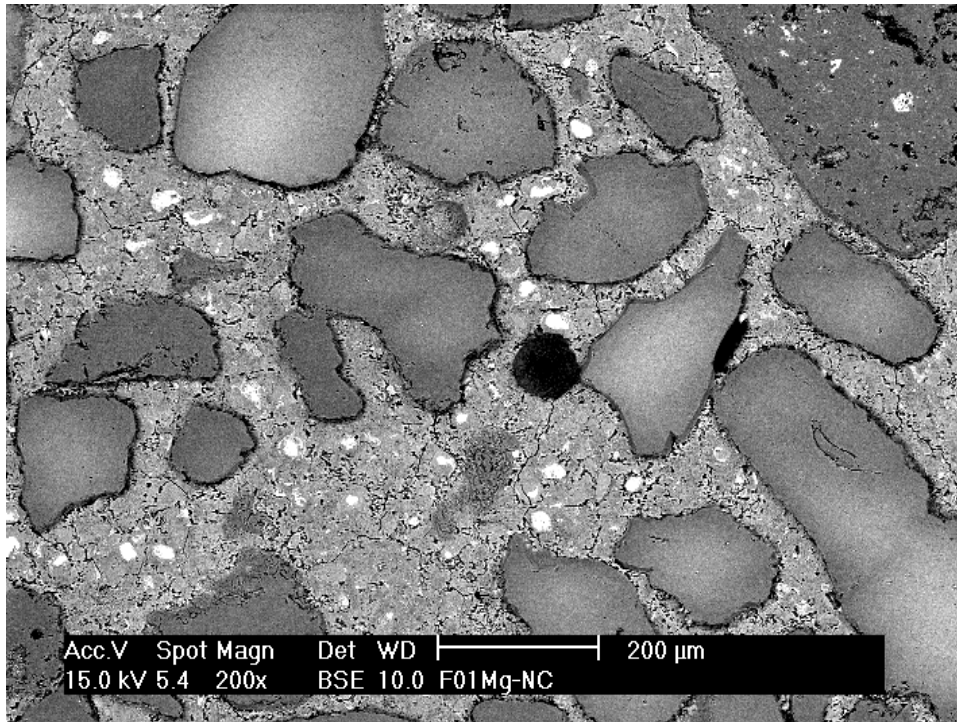


Figura 4.18. Imagen de plano general F01-NC.

En la **Figura 4.18.** se puede apreciar una vista general de la pasta del mortero, la cual se encuentra poco compacta y con incrustaciones de sílice. Se aprecian además grandes poros en su superficie y una amplia distribución de zonas blanquecinas compuestas por alúmina o carbonato cálcico.

En la **Figura 4.19.** se encuentra con un tamaño menor de 10 μm una zona laminada entre las grietas de la pasta con etringita precipitada. La forma de la etringita es característica y siempre se encuentra en forma de láminas [31].

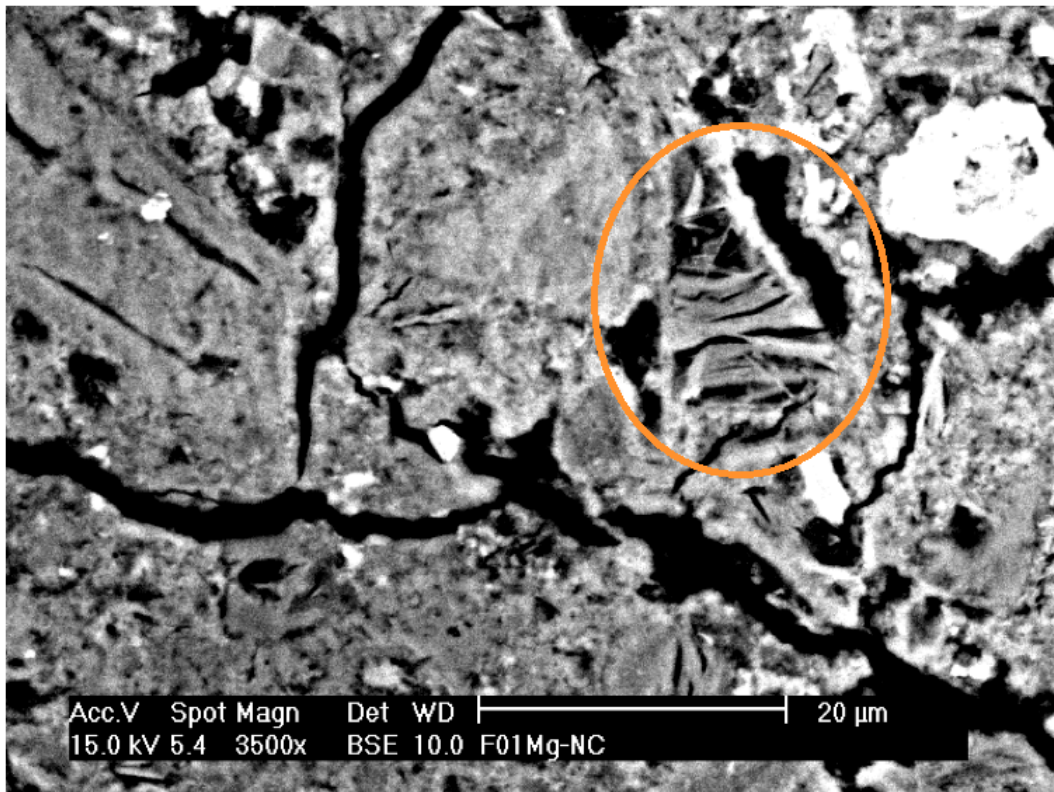


Figura 4.19. Imagen de zona agrietada por la formación de etringita.

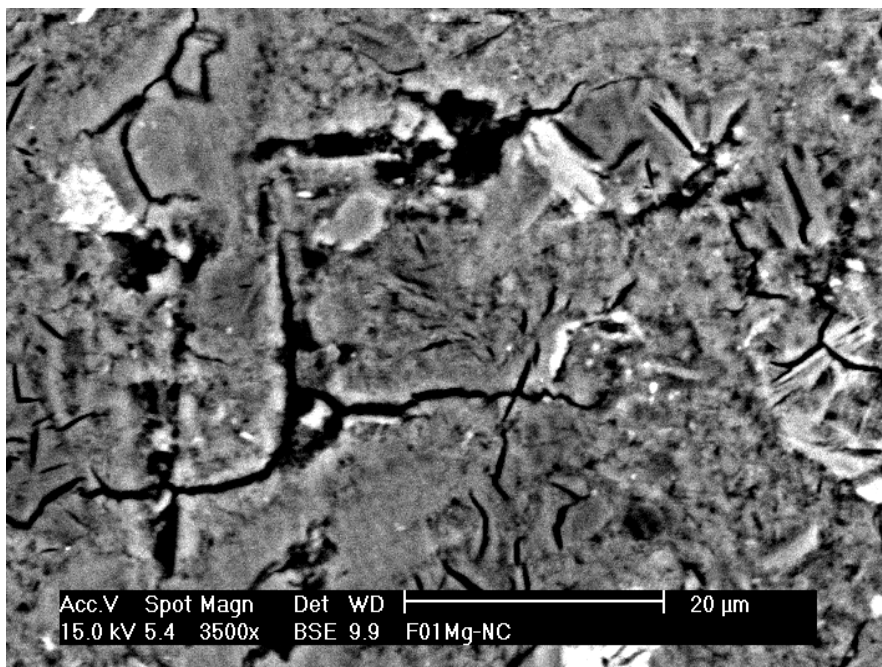


Figura 4.20. Imagen de zonas blanquecinas entre agrietamientos por la formación de etringita.

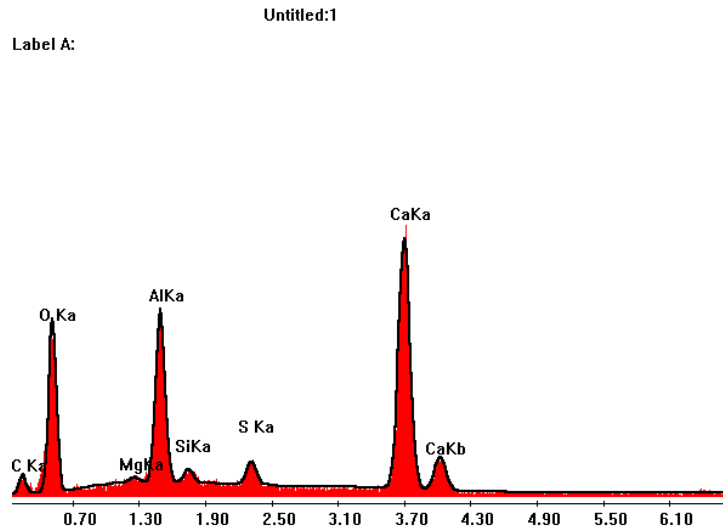


Figura 4.21. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-NC).

En la **figura 4.20**, se aprecia que en torno a las grietas localizadas en la pasta por la formación de etringita se localizan zonas blanquecinas. La **figura 4.21**, muestra el resultado del análisis localizado de estas zonas dando lugar a la composición de la alúmina y del yeso. Ambos compuestos al reaccionar entre sí darán lugar a la etringita.

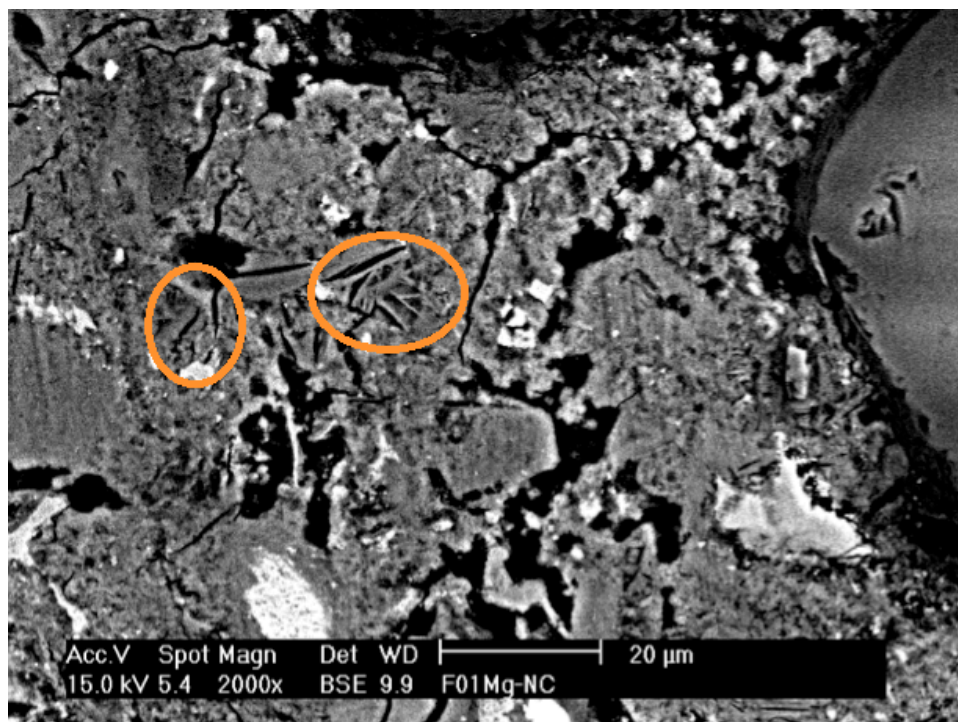


Figura 4.22. Imagen de zonas agrietadas a causa de la formación de etringita y yeso.

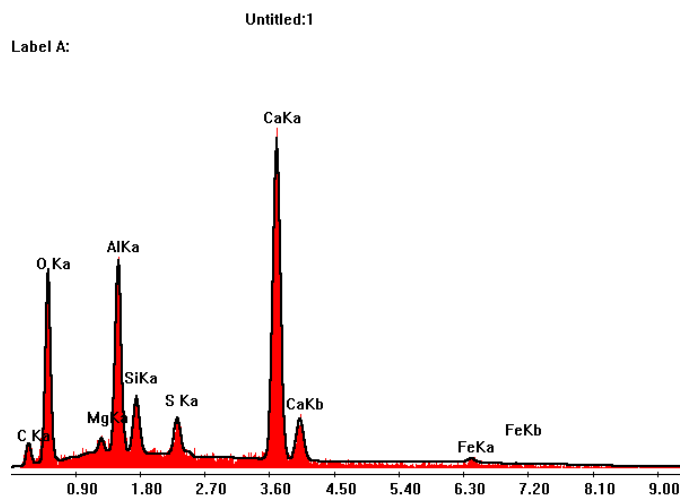


Figura 4.23. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-NC).

Tanto en la **figura 4.22.** como en la **figura 4.23.** se hace tangible la reacción de la probeta ante la disolución de sulfato de magnesio, mostrando una superficie agrietada, con gran cantidad de poros y con zonas localizadas de etringita, yeso y alúmina, las cuales coinciden con las fases encontradas en el análisis de DRX excepto el yeso, que no pudo ser encontrado mediante dicha técnica por no coincidir su localización con la trayectoria programada con el láser.

F04

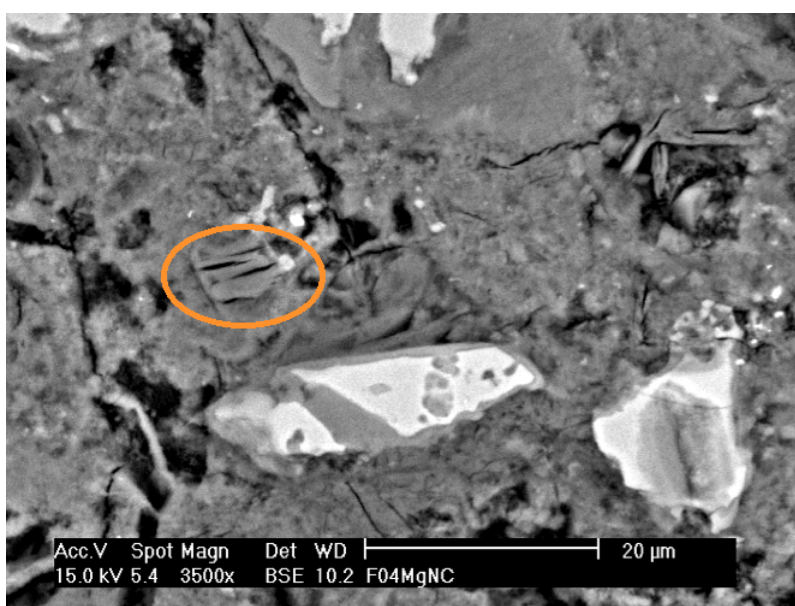


Figura 4.24. Imagen de zona laminada. Formación de etringita.

La **figura 4.24.** muestra una zona localizada con bastante ampliación en la cual se detecta una zona de láminas incrustadas de etringita. Con una adición de CV del 10% en relación al cemento se puede observar la mejora en cuanto a la ausencia de fases en el mortero, siendo esta imagen la única captura del ensayo en la que se detectó una pequeña zona de etringita.

F03

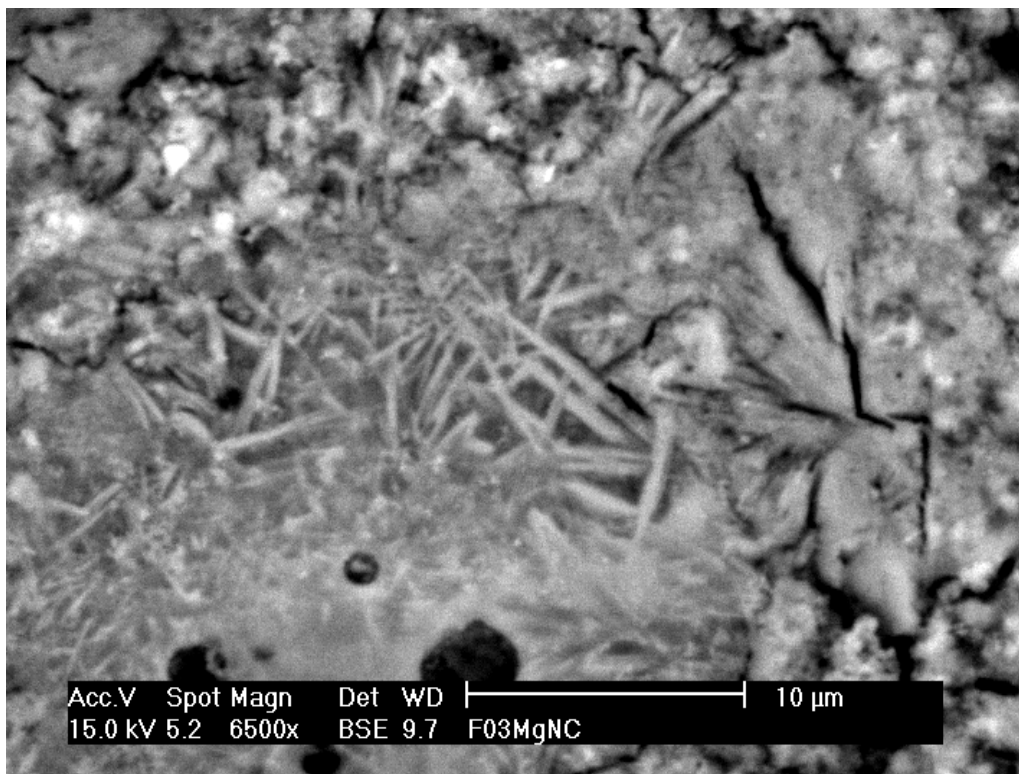


Figura 4.25. Imagen de cristalización acicular de alúmina.

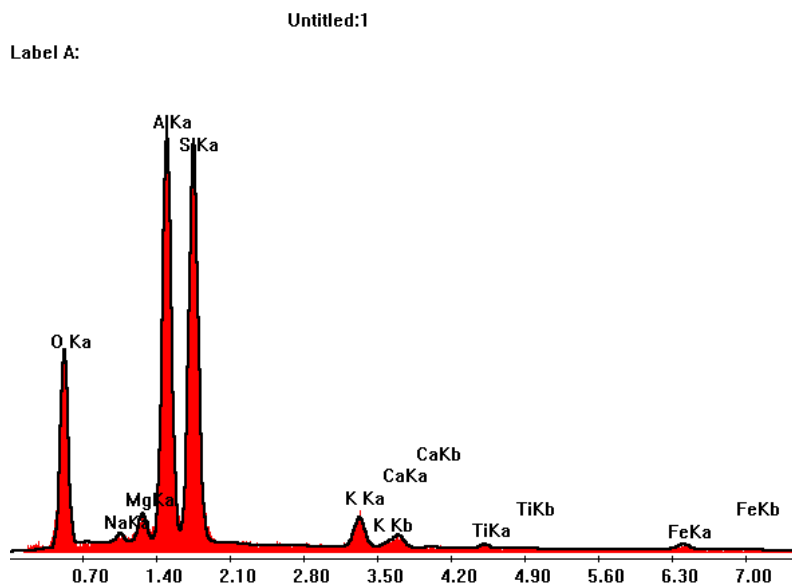


Figura 4.26. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-NC).

En un primer instante, se pensó que la **figura 4.25.** ilustraba la formación de taumasita (**Tabla 1.1.**) ante la forma acicular que presenta generalmente en los estudios existentes. Tras realizar un análisis localizado en la zona de las agujas, la **figura 4.26.** demuestra que nos encontramos ante una formación de alúmina cristalizada, que contiene además trazas de potasio, titanio y hierro procedentes de la composición de las CV.

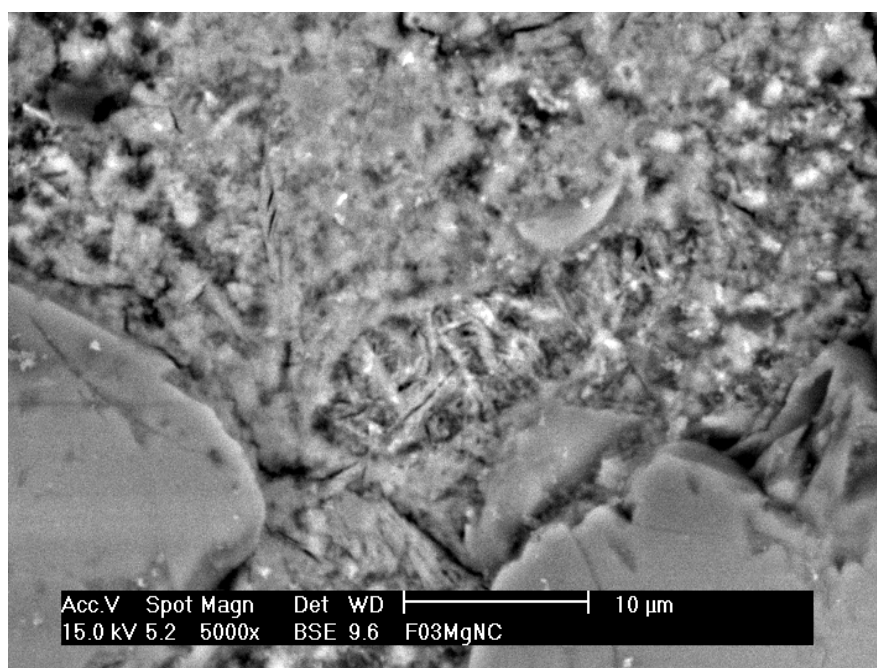


Figura 4.27. Imagen de la zona de pasta ampliada.

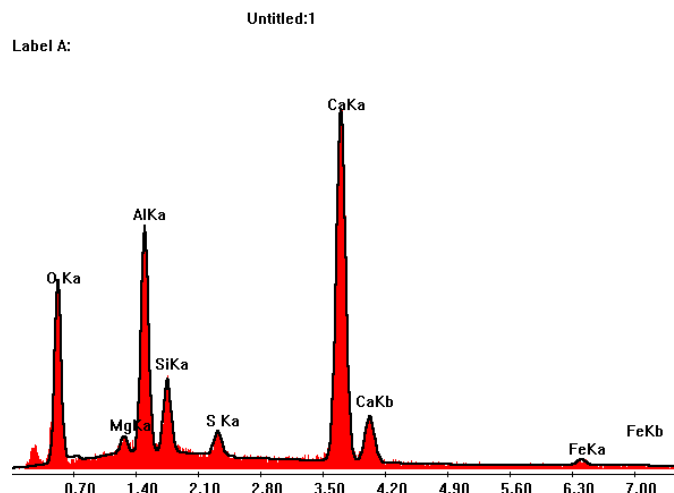


Figura 4.28. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-NC).

En la **figura 4.27**, se produjo una llamada de atención al localizar una zona con apariencia esponjosa y heterogénea en la pasta, pensando en primer lugar que se trataba de una zona en la cual la disolución había reaccionado con elementos presentes en el mortero, aunque la **figura 4.28**, mostraba únicamente trazas de azufre y de magnesio, presentando con mayor intensidad la alúmina y el carbonato cálcico, coincidiendo con los datos aportados por DRX en esta probeta.

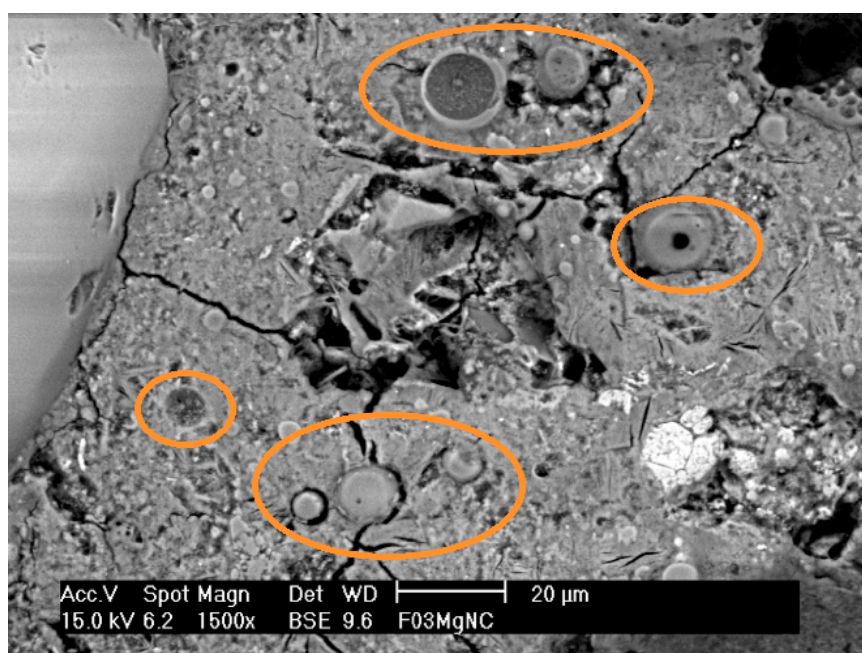


Figura 4.29. Imagen de las CV incrustadas en la pasta.

En la **figura 4.29** se hace notable que las probetas de la serie F03 contienen un 50% de CV en relación al cemento, localizando en toda su superficie su forma esférica de distintos tamaños, dado que esta serie está sin tamizar a contrario que las pertenecientes a la serie G.

G04

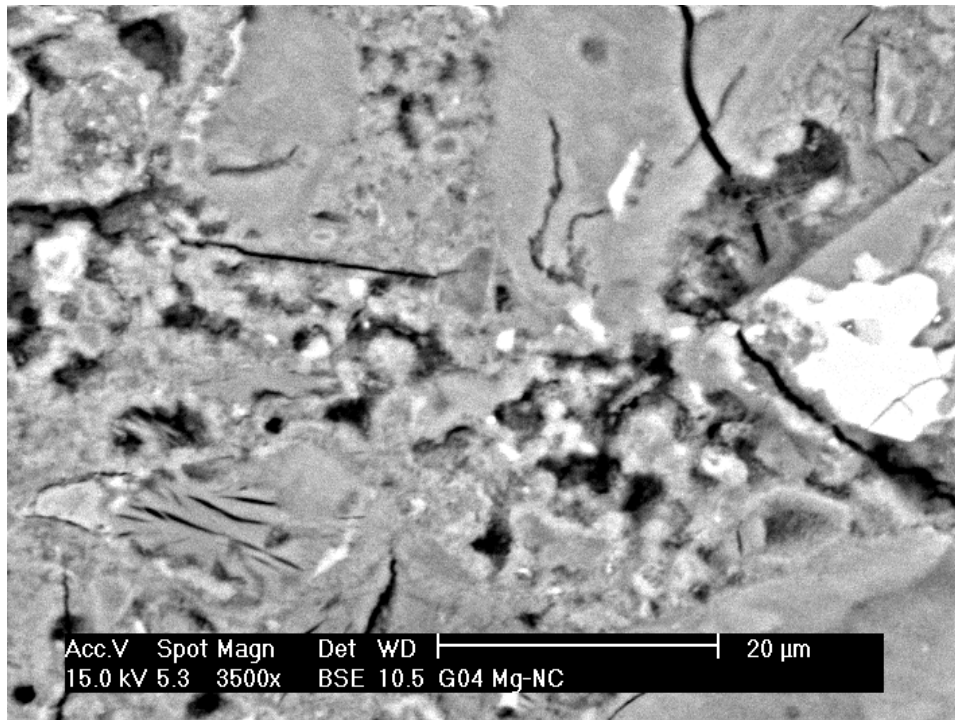


Figura 4.30. Imagen de zona agrietada con trazas de yeso en su composición.

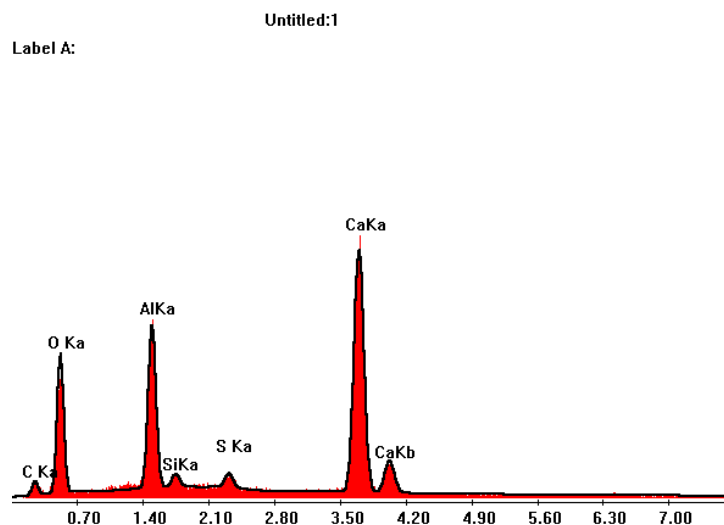


Figura 4.31. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-Mg-NC).

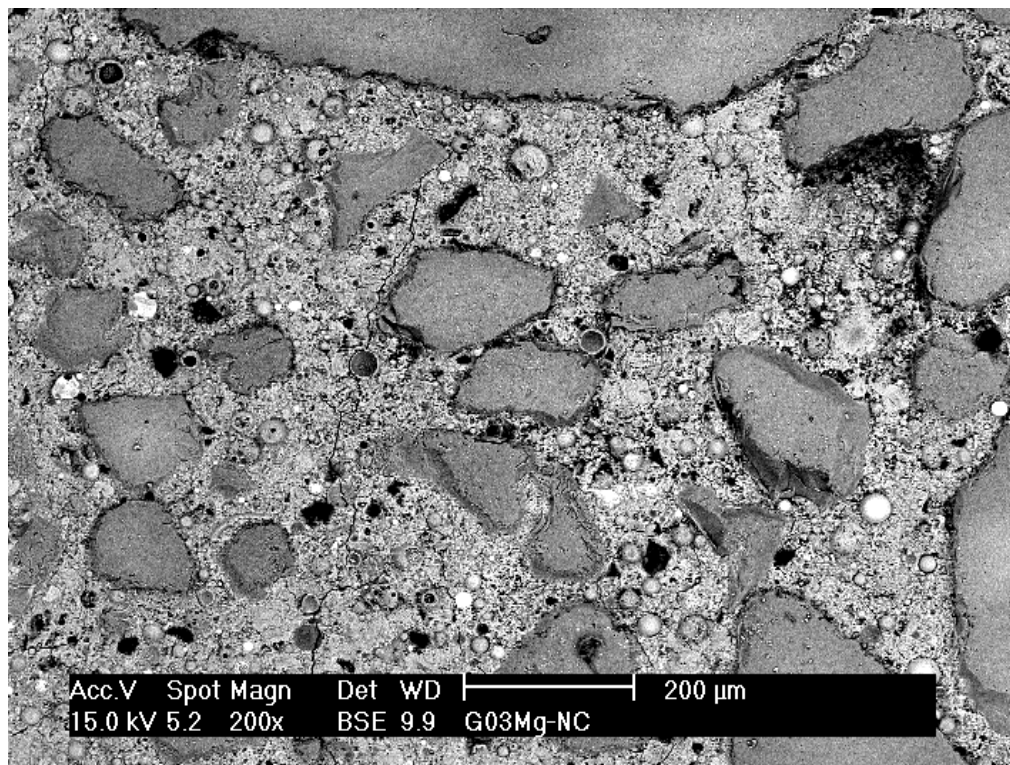
G03

Figura 4.32. Imagen de plano general con CV incrustadas en la pasta.

En el caso de las probetas pertenecientes a la serie G, fue imposible encontrar formaciones de etringita en su superficie, pese a que el examen realizado con DRX apuntaba, aunque con picos de intensidad muy reducidos, su existencia. Como se puede apreciar en la **Figura 4.30** encontramos una zona agrietada en la esquina inferior izquierda que parece etringita, pero que el análisis de la **figura 4.31**. descarta como tal. Puede concluirse con el razonamiento de que el apantallamiento generado por la abundancia de sílice en las longitudes de onda analizadas por el DRX disminuya la intensidad de picos en ciertos ángulos, dando lugar a equívocos a la hora de clasificar las fases aparentes. Lo que es sin duda evidente es el análisis minucioso que se realizó con el SEM sin encontrar rastro de etringita, sumado al buen estado de las probetas de la serie G, parece indicar que la tamización de las CV favorece su resistencia ante el ataque de sulfatos.

- Morteros Carbonatados

F01

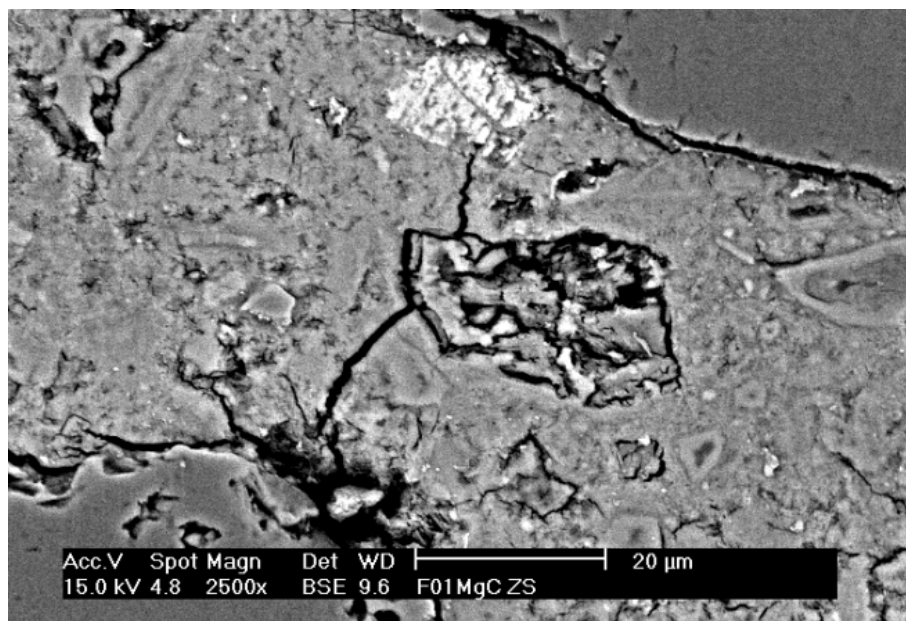


Figura 4.33. Imagen de formación de etringita.

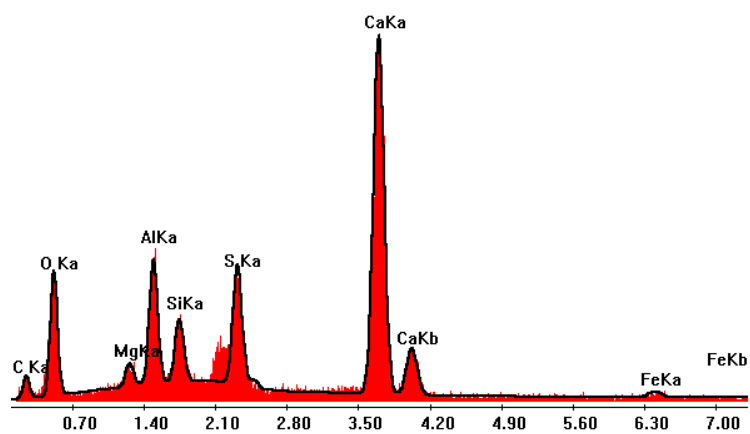


Figura 4.34. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-C).

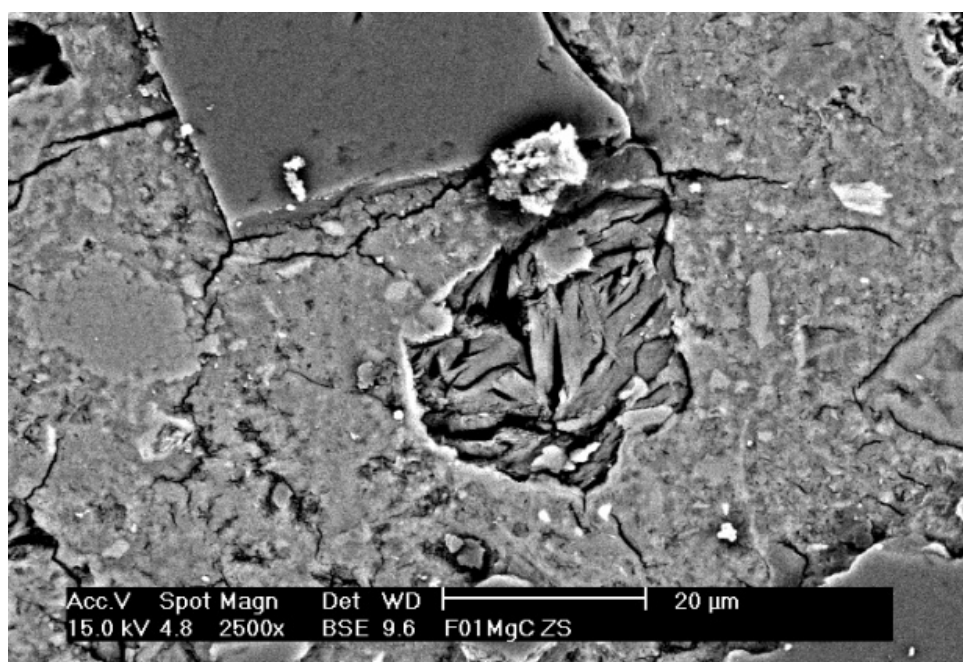


Figura 4.35. Imagen de formación de etringita.

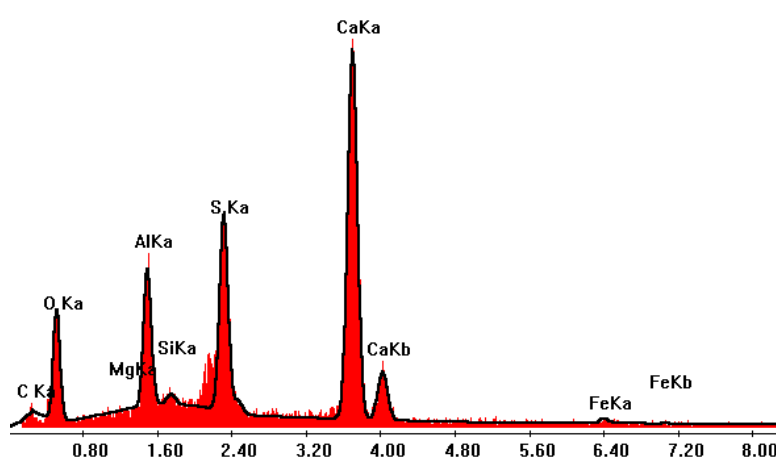


Figura 4.36. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-C).

En la **figura 4.33.** y en la **figura 4.35.** se localizan zonas laminadas de etringita. Tras realizar el análisis en ambas zonas, tanto la **figura 4.34.** como la **figura 4.36.** presentan una composición de etringita idéntica. La vista general aportada por la **figura 4.37.** presenta una superficie heterogénea con zonas blanquecinas de carbonato cálcico, coincidiendo con el análisis de DRX, al igual que la etringita encontrada en esta serie F01.

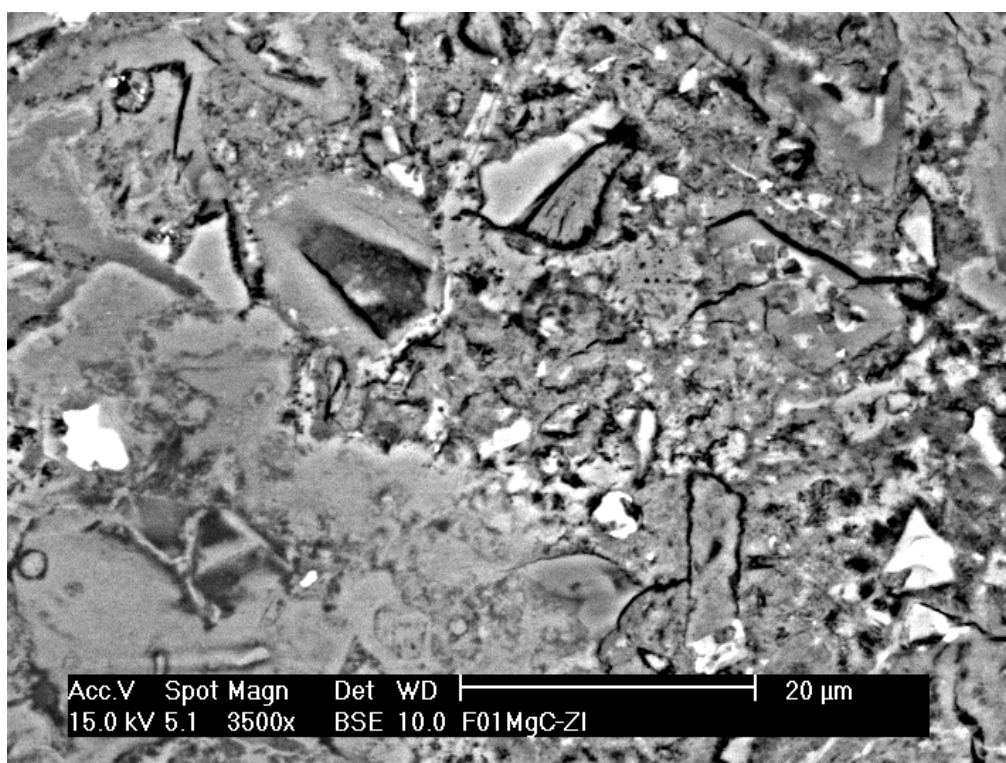


Figura 4.37. Imagen de plano general de la zona inferior de la probeta F01.

F04

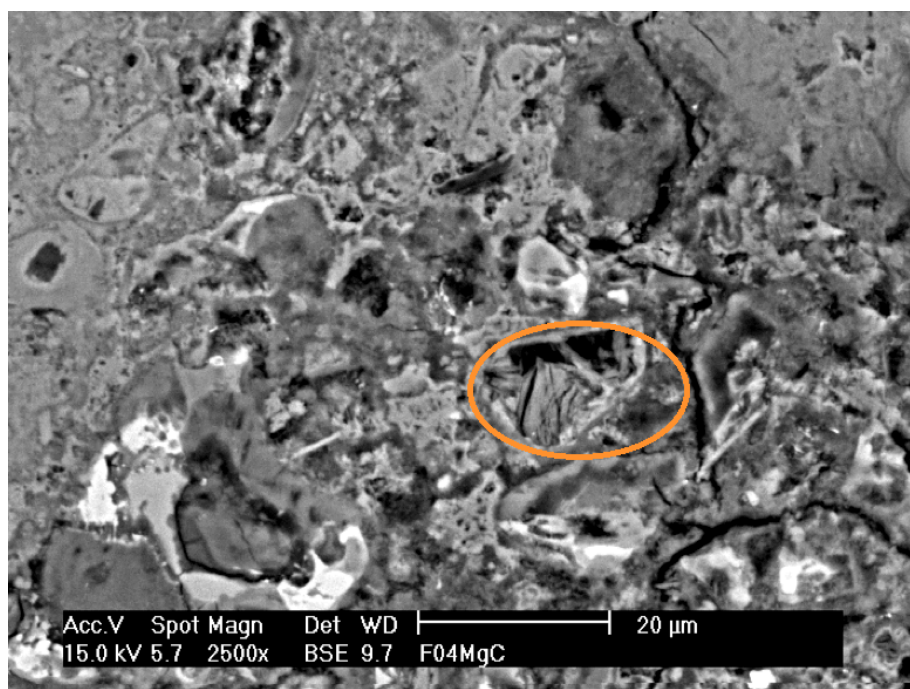


Figura 4.38. Imagen de zona agrietada con etringita en su interior.

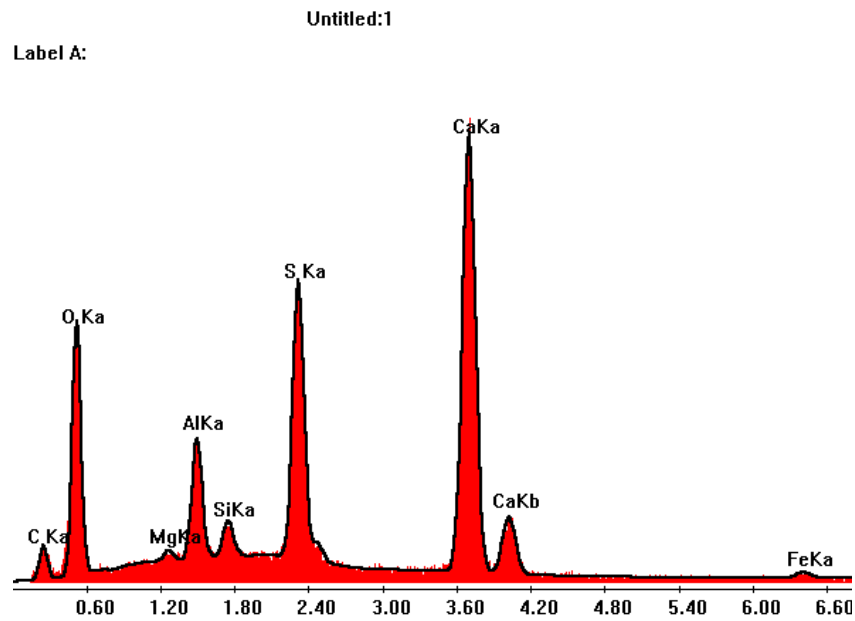


Figura 4.39. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F04-C).

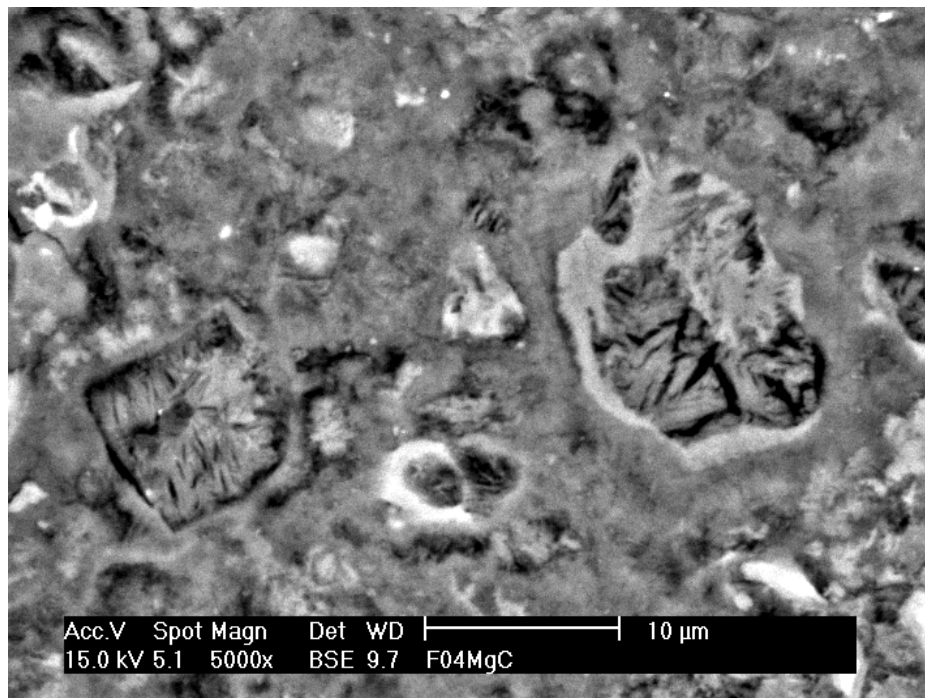


Figura 4.40. Imagen de zona agrietada con etringita en su interior.

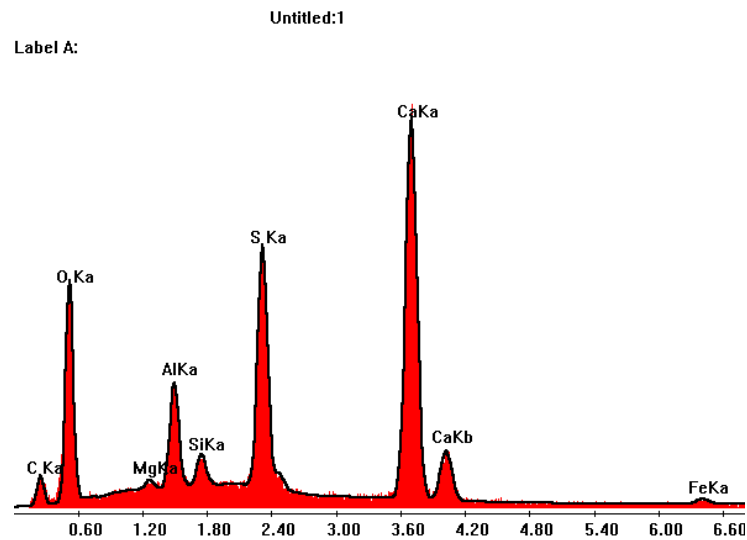


Figura 4.41. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F04-C).

La serie de probetas F04 presentan una apariencia homogénea y compacta en su superficie, localizando únicamente esta zona de formación de etringita ilustrado en las **Figuras 4.38. y 4.40.**

En este caso también se aprecia una composición prácticamente exacta de las dos zonas de etringita.

F03

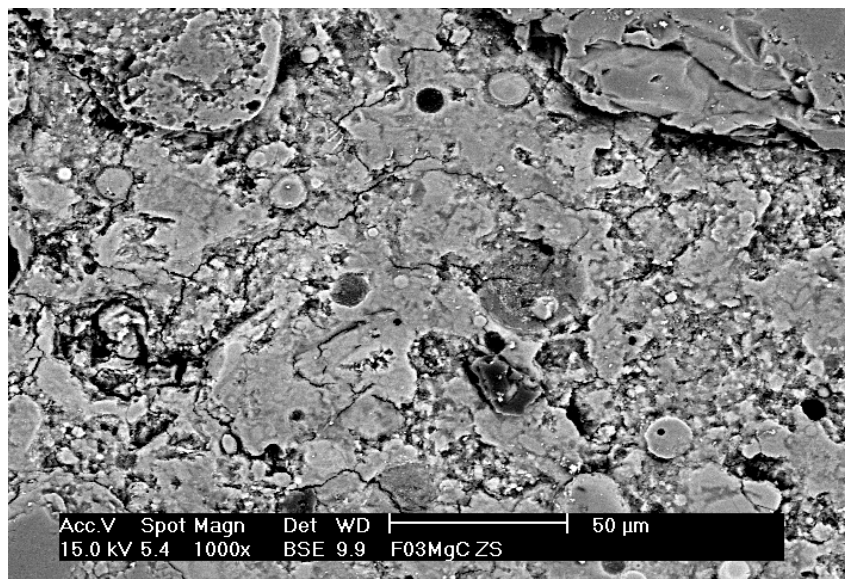


Figura 4.42. Imagen de plano general.

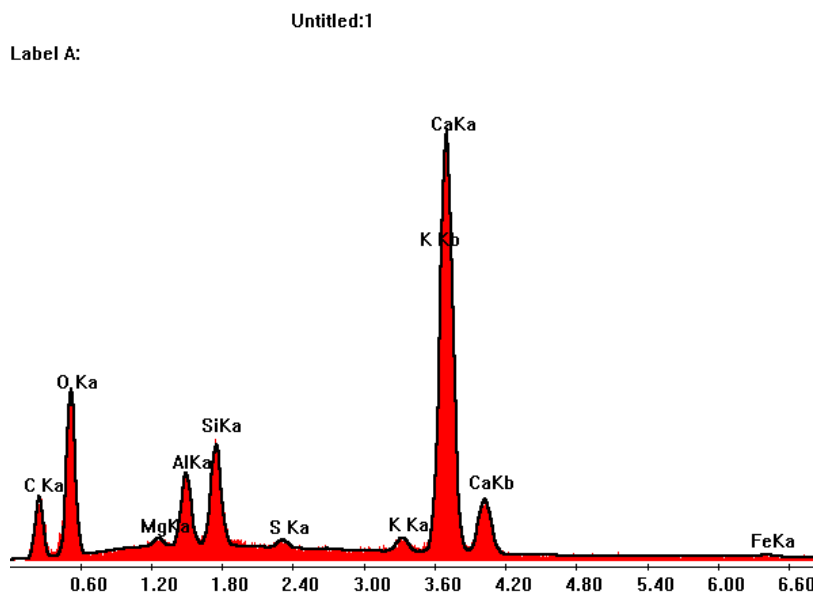


Figura 4.43. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F04-C).

La zona de la pasta en el caso de la serie F03 presenta una ausencia de grietas como se puede apreciar en la **Figura 4.42.** y en las imágenes de la comparativa visual. El análisis de la zona de pasta demuestra que hay una gran cantidad de carbonato cálcico localizado en su superficie producto de la reacción de carbonatación.

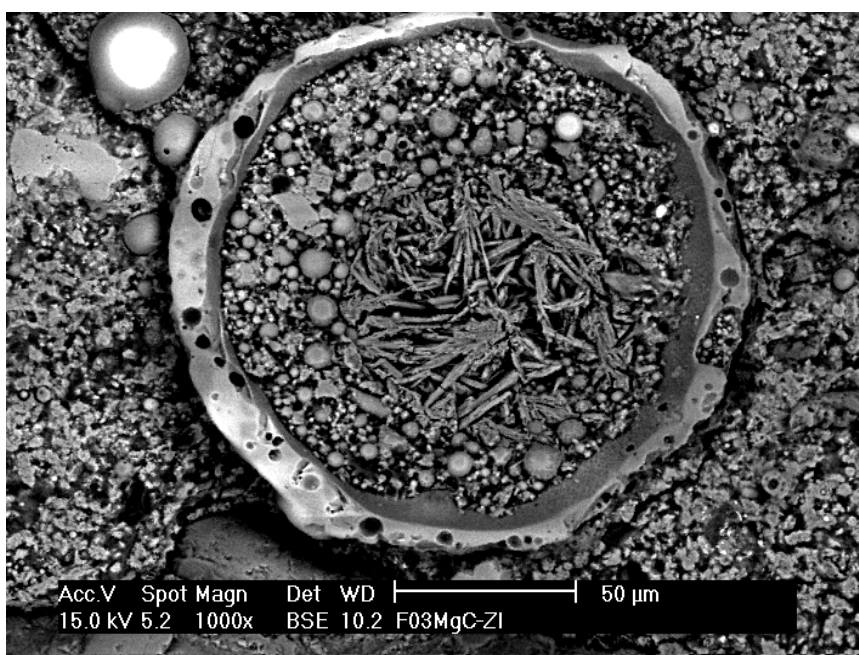


Figura 4.44. Imagen del Interior de CV.

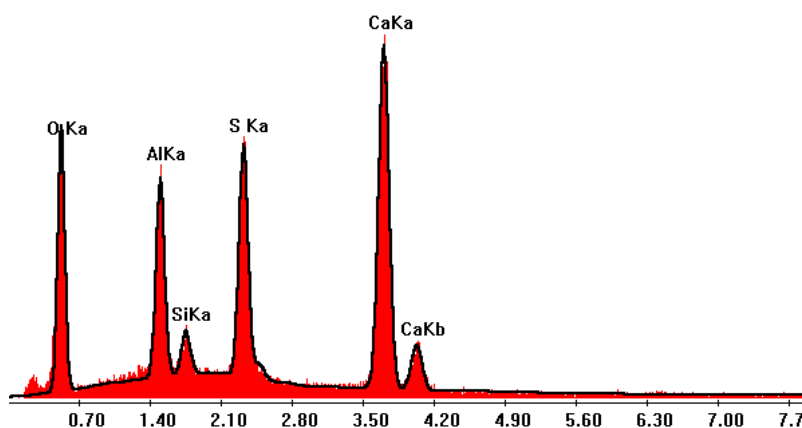


Figura 4.45. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-C).

En el interior de una CV (**Figura 4.44.**) se encuentra una formación de mullita, según la concordancia en apariencia con otros estudios [28] y los datos aportados por el DRX. Es notable localizar una cantidad de azufre en su composición más elevada que la contenida en la etringita. A pesar de ello, la mullita suele precipitar sobre la superficie del mortero y no en el interior de los poros como la etringita, causando un menor deterioro del mismo.



Figura 4.46. Imagen de zona agrietada compuesta de etringita.

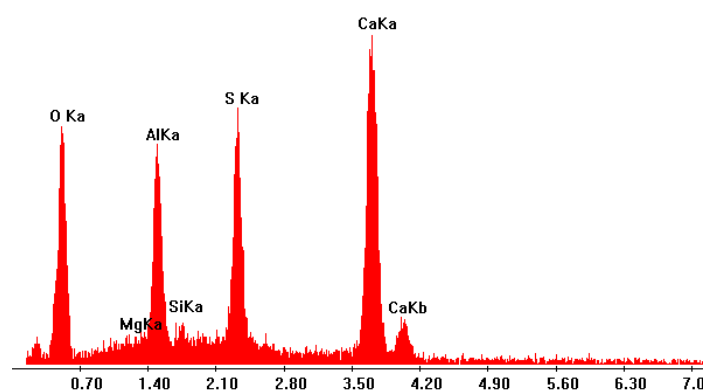


Figura 4.47. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-C).

A pesar del alto contenido en CV en las probetas de la serie F03, se puede seguir viendo la aparición de fases como la etringita o la mullita, aunque en pequeña cantidad, al contrario que en las probetas no carbonatadas de la misma serie. La formación de mullita en los morteros carbonatados se ve favorecida por la carbonatación, aunque no favorece a la precipitación de etringita, de forma que es un dato positivo dado que la etringita es capaz de causar un deterioro mucho mayor que la mullita.

G04

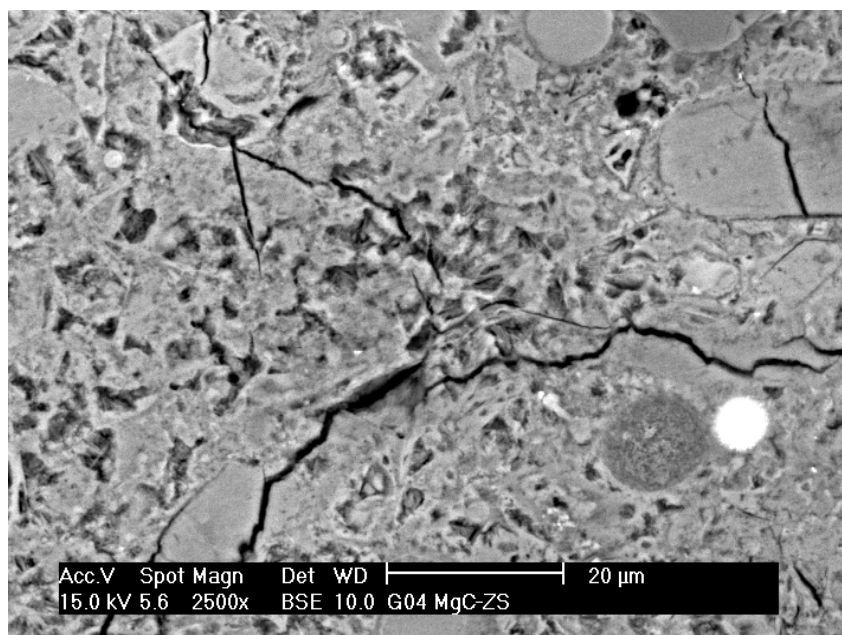


Figura 4.48. Imagen de zona de pasta generalizada.

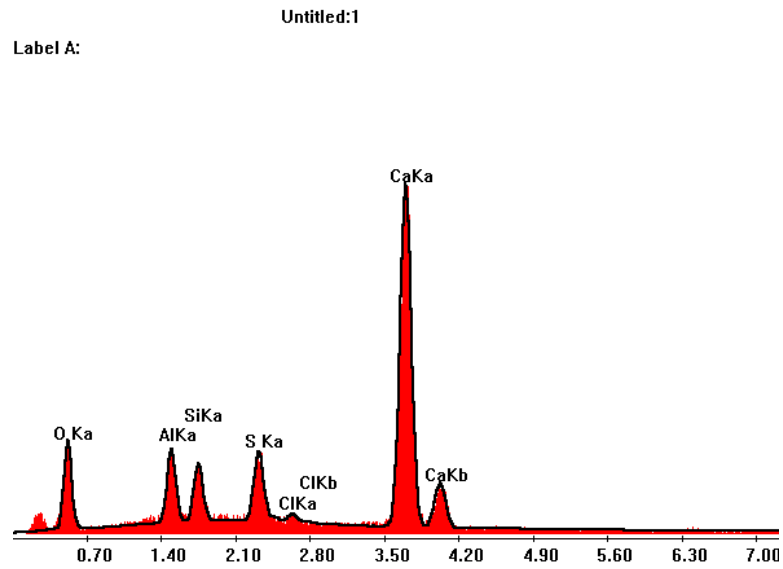


Figura 4.49. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-C).

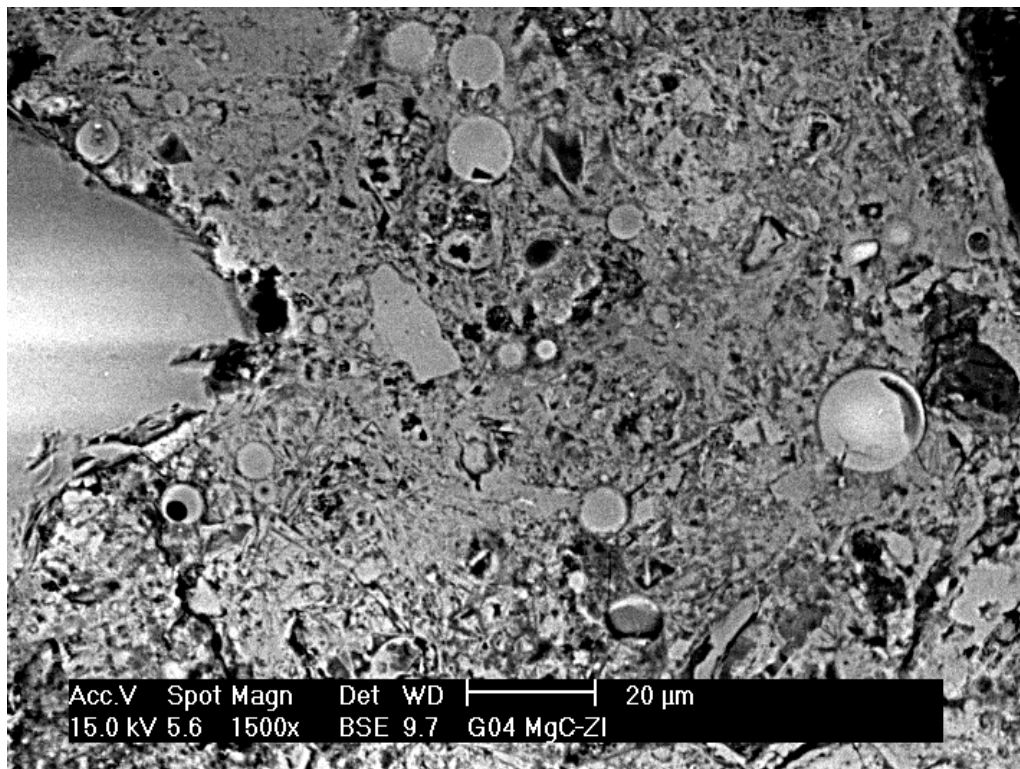


Figura 4.50. Imagen de agrietamientos generalizados en toda la pasta.

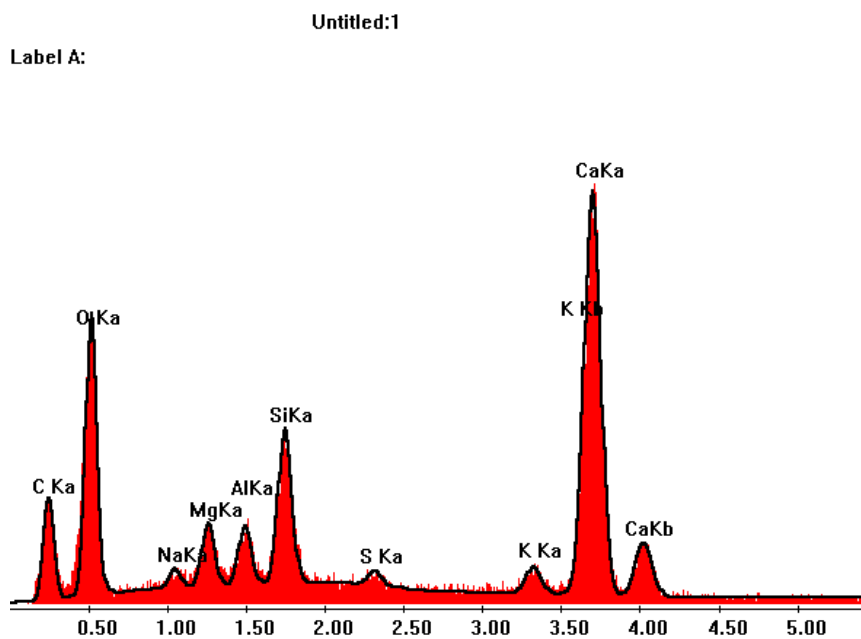


Figura 4.51. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-C).

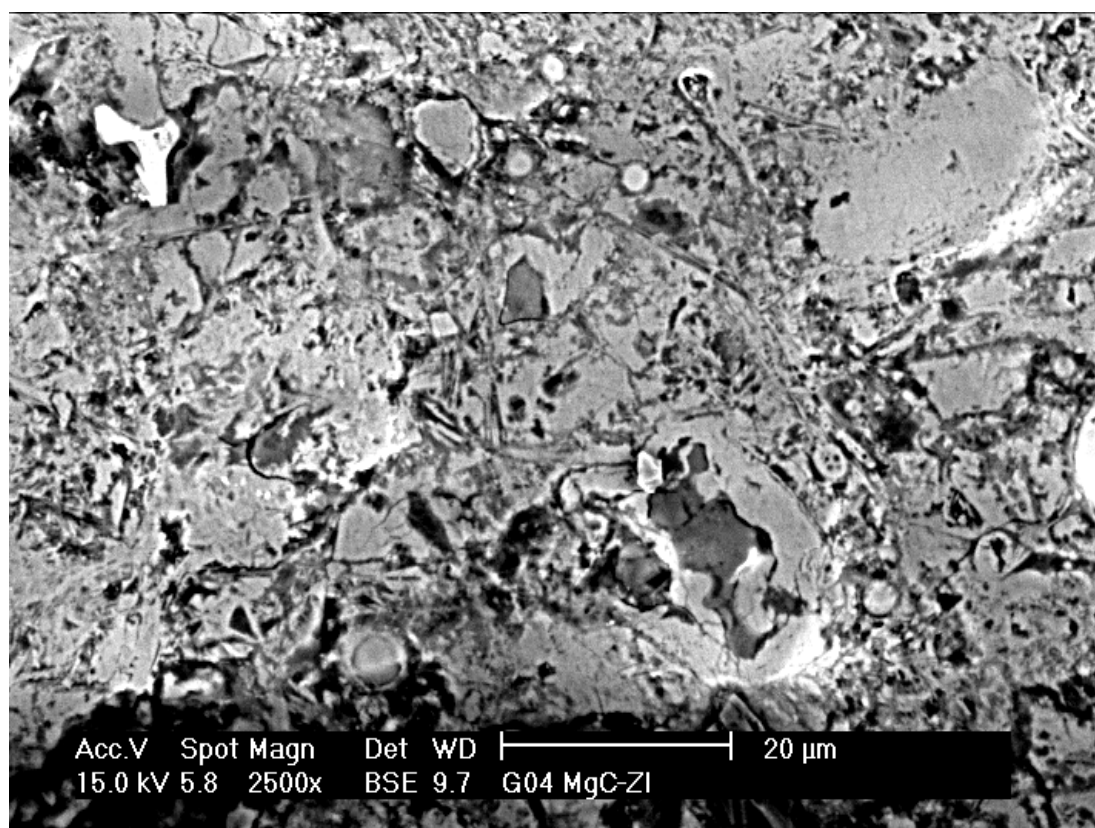


Figura 4.52. Imagen de zona inferior de las probetas G04 carbonatadas.

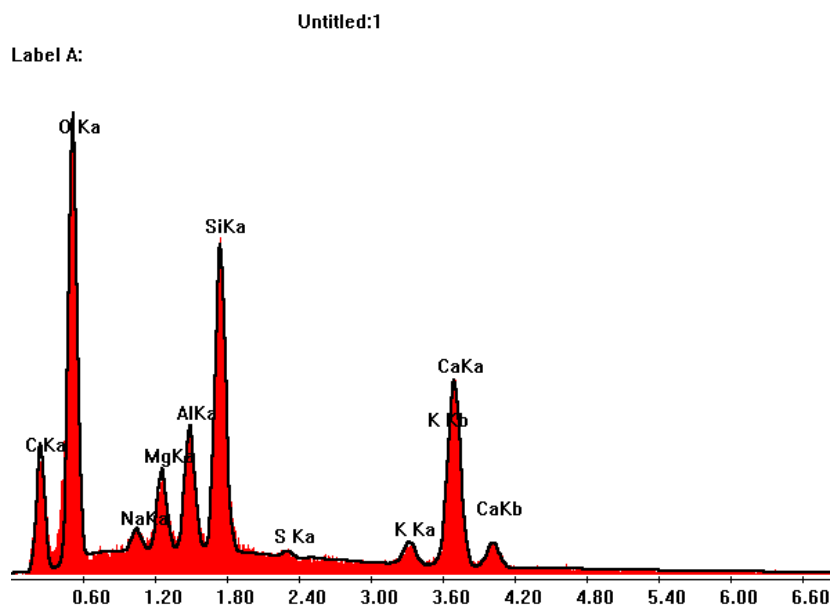


Figura 4.53. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-C).

En las zonas superior e inferior de las probetas de mortero de la serie G04 no se localizan precipitados de etringita. Es tangible una alta heterogeneidad en las **figuras 4.48, 4.50 y 4.52**. en ambas superficies como demuestran la alta concentración de elementos en las **figuras 4.49, 4.51 y 4.53**. Esta alta concentración de elementos se debe a la distribución homogénea de las CV tamizadas, permitiendo nutrir la pasta de cementos de elementos como aluminio, sodio, magnesio y potasio gracias a su pequeño tamaño de partícula, sellando los poros en los cuales la etringita realizaría su expansión.

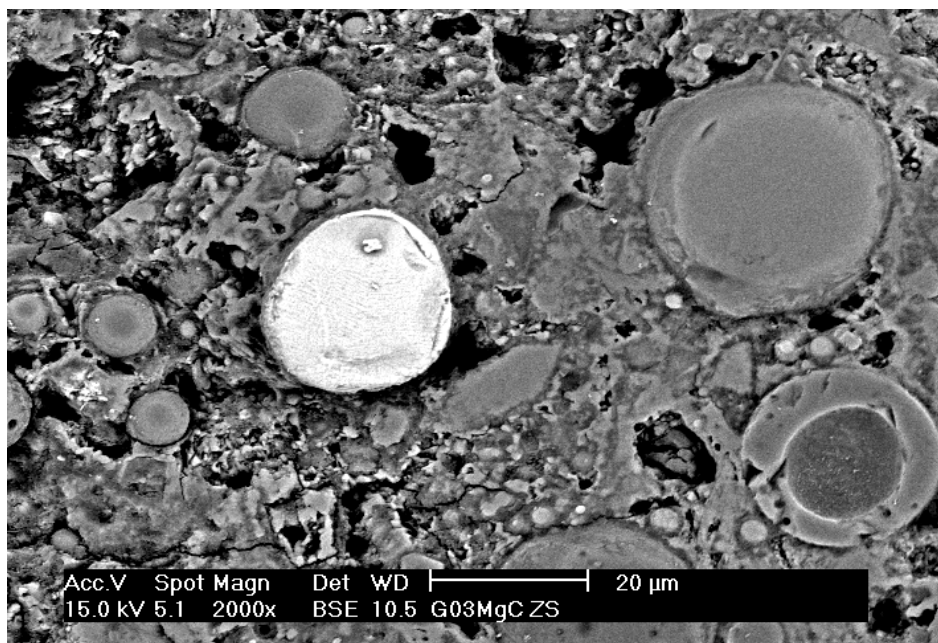
G03

Figura 4.54. Imagen de zona blanca compuesta por carbonato cálcico.

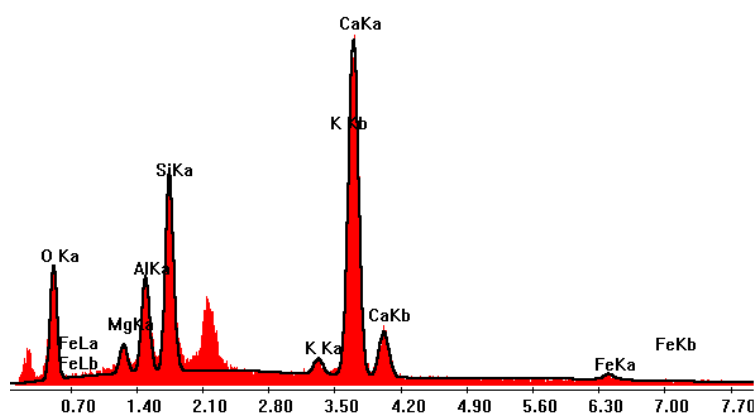


Figura 4.55. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).

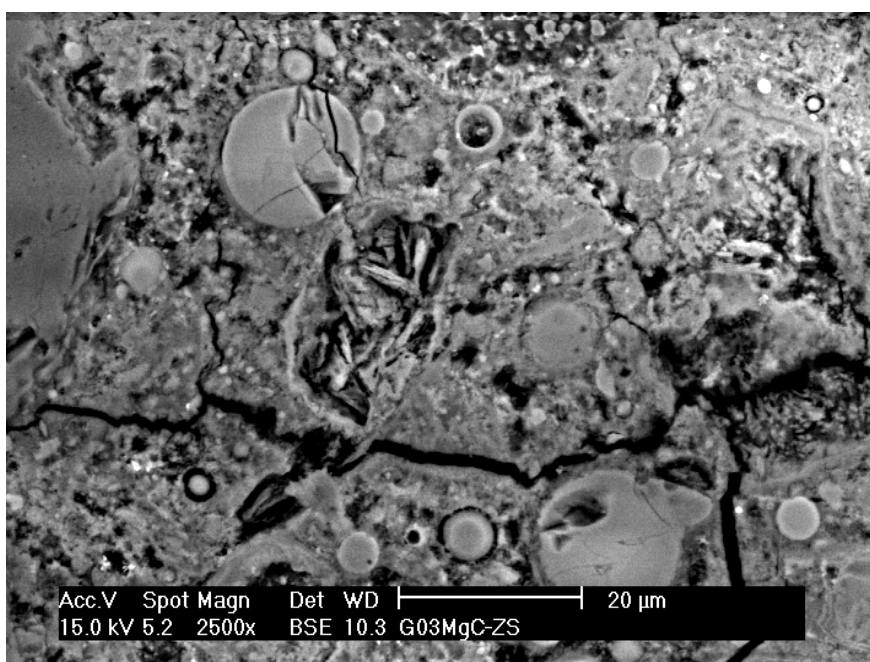


Figura 4.56. Imagen de zona con CV incrustadas.

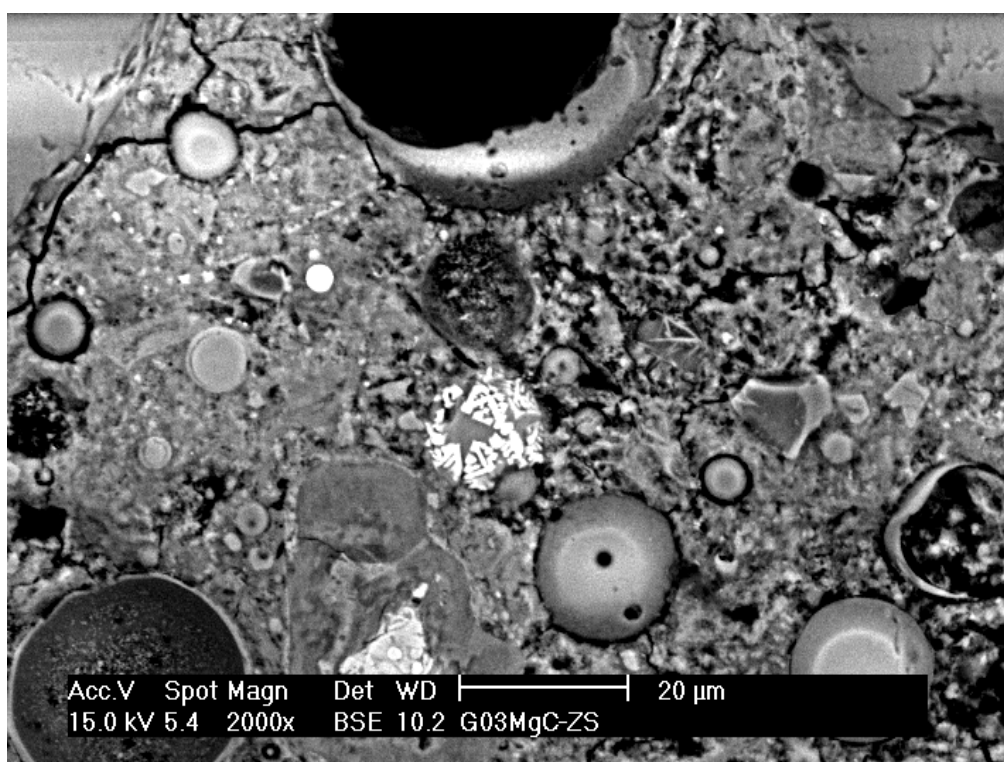


Figura 4.57. Imagen de zona blanca compuesta por carbonato cálcico.

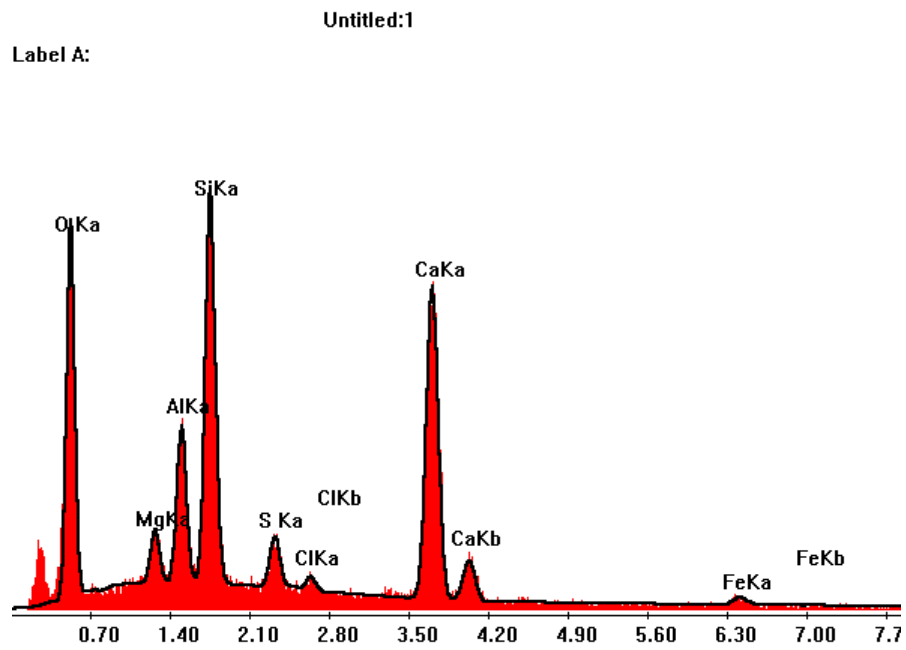


Figura 4.58. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).

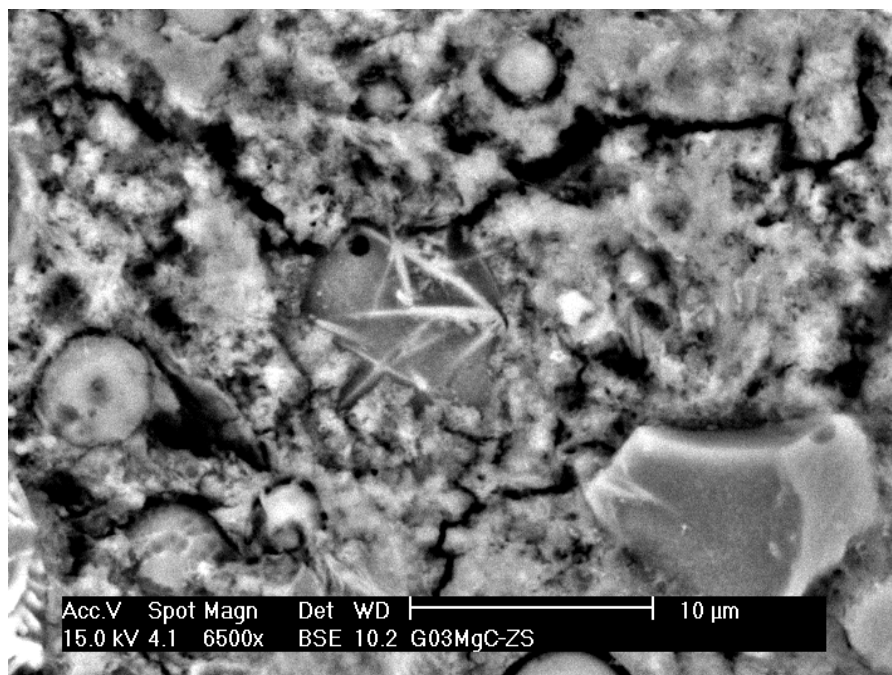


Figura 4.59. Imagen de precipitados aciculares sobre la sílice.

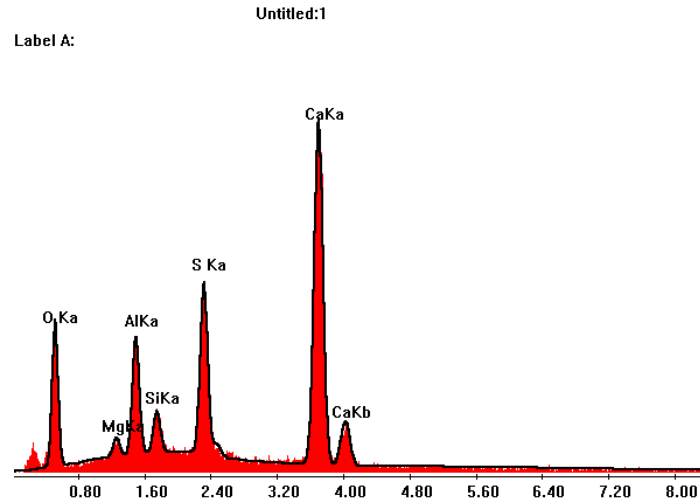


Figura 4.60. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).

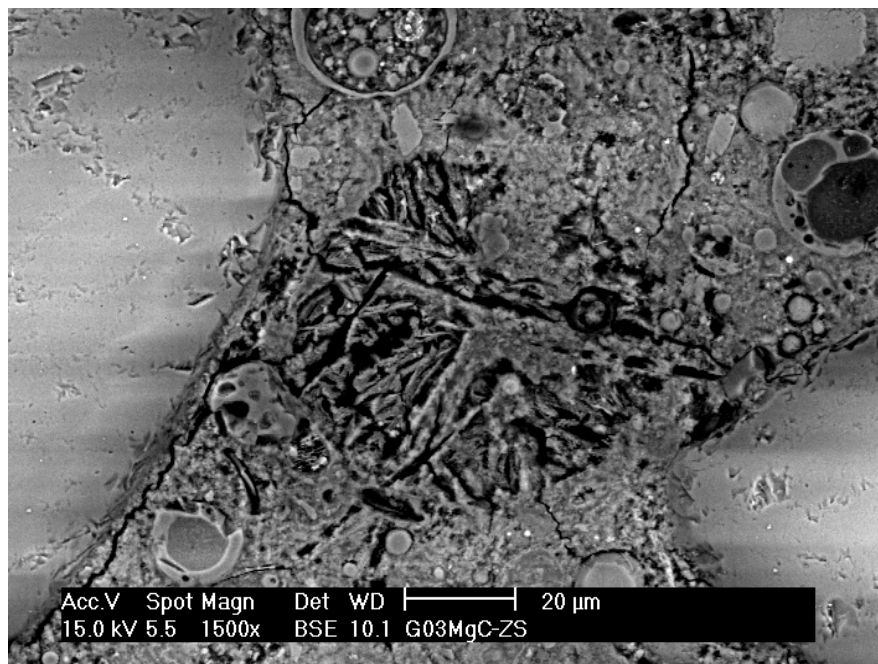


Figura 4.61. Imagen de mullita sobre en la pasta.

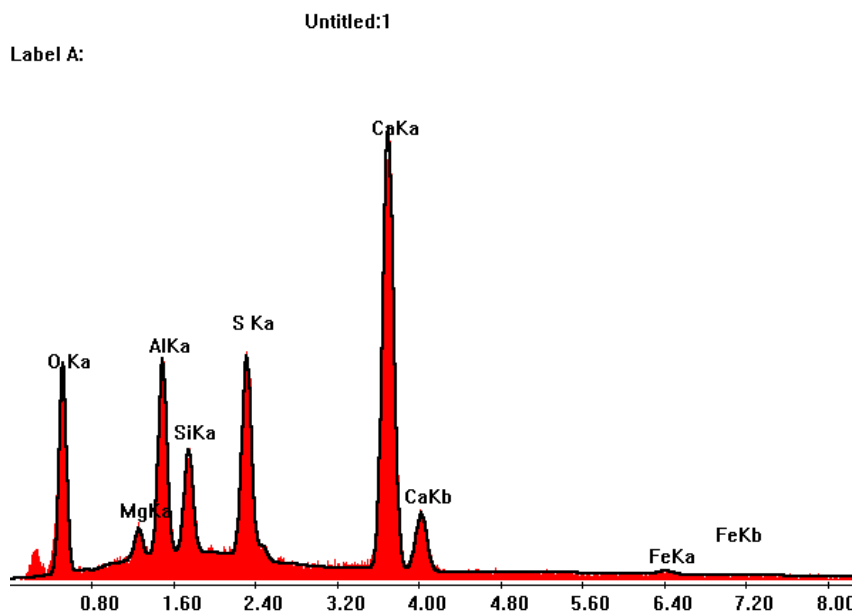


Figura 4.62. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).

La **figura 4.59.** presenta de nuevo una pequeña precipitación de mullita sobre la sílice, así como la **figura 4.61.** la localiza en una zona algo más amplia. De nuevo no se ha encontrado rastro de etringita.

Es coherente pensar que el tamizado de CV es beneficioso para evitar la formación de etringita, a la par que la carbonatación natural que sufren los morteros durante su vida en servicio favorece el sellado de los poros evitando su nucleación y crecimiento. La contrapartida de la carbonatación es la proliferación de la mullita sobre la superficie del mortero, aunque se trata de una fase poco agresiva, por lo que no debería suponer un inconveniente.

4.2. Disolución de Sulfato de Sodio

4.2.1. Porosidad

- Morteros No Carbonatados

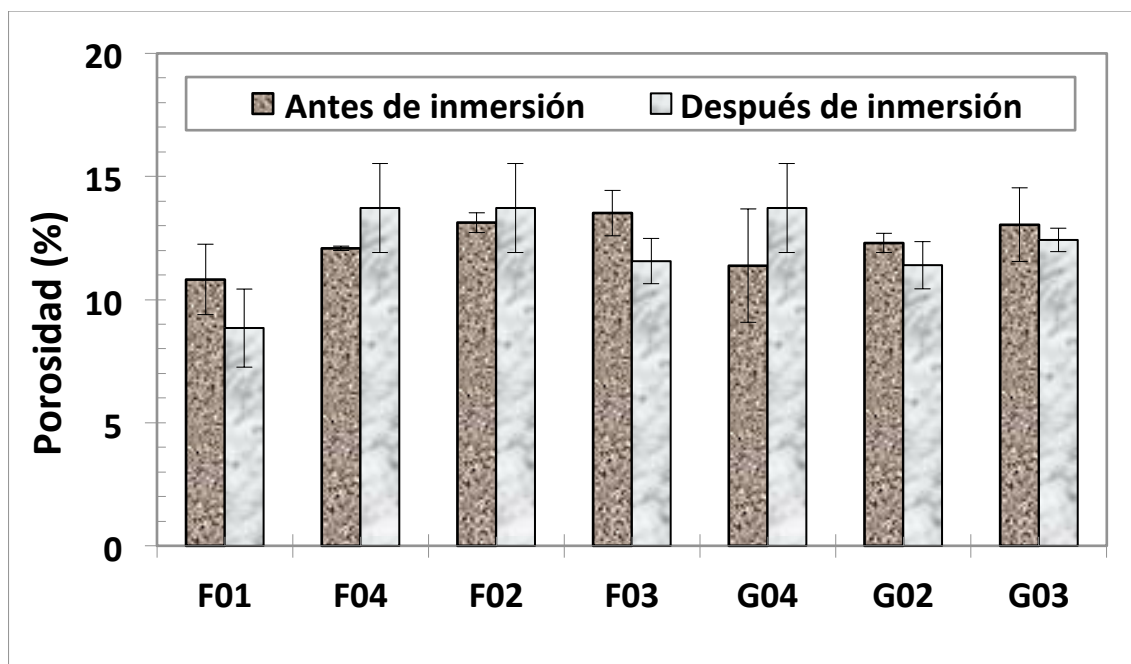


Figura 4.63. Porcentaje de porosidad en morteros no carbonatados.

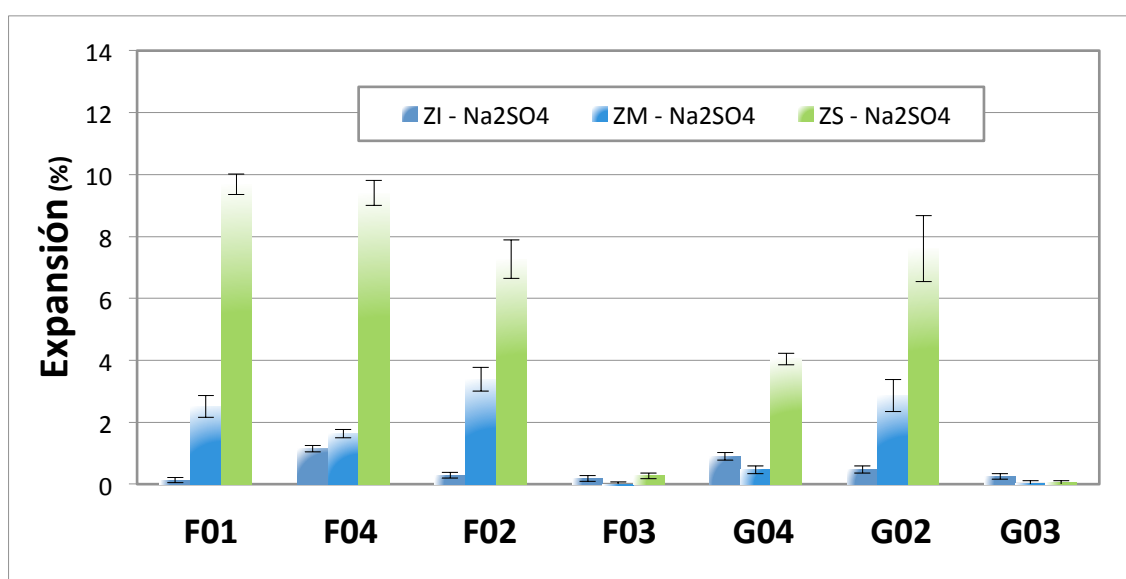


Figura 4.64. Porcentaje de expansión en morteros no carbonatados.

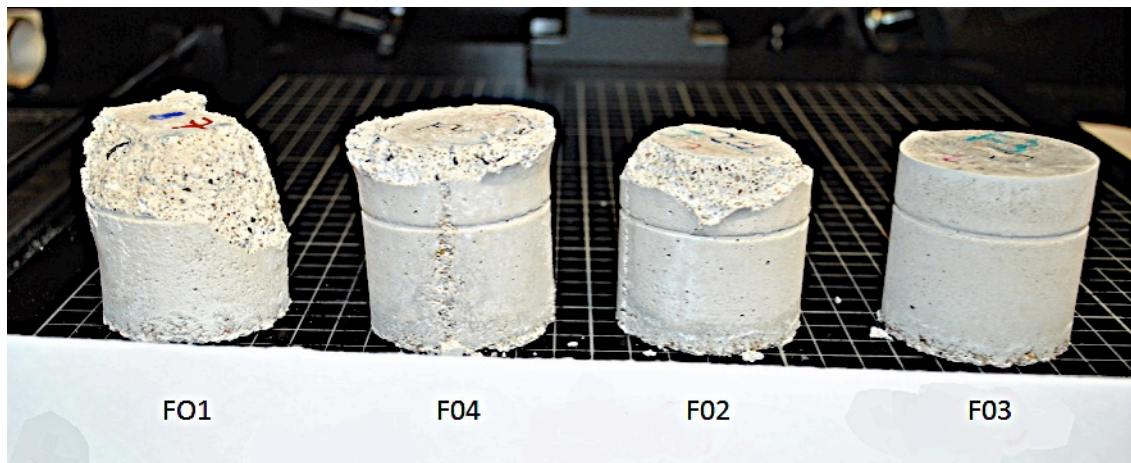


Figura 4.65. Análisis visual de la serie F de morteros no carbonatados.

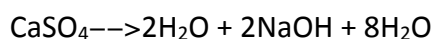


Figura 4.66. Análisis visual de la serie G de morteros no carbonatados.

En la **figura 4.63**, se puede observar que existe una relación entre el contenido en CV y la porosidad del mortero comparándolo con la **figura 4.64** sobre la expansión. Se puede apreciar que tanto la probeta F03 como la probeta G03 (ambas con un contenido en CV de 50% en relación a la cantidad de cemento) no experimentan expansión ninguna, como las **figuras 4.65** y **4.66** corroboran. La porosidad en ambas series también disminuye, aunque no es fiable basarse únicamente en los datos aportados por la **figura 4.63**, dado que sus rangos de incertidumbre son muy elevados

en comparación a la variación de porosidad que presenta cada probeta antes y después de la inmersión.

En el caso del sulfato de sodio, el ataque se inicia por la formación de yeso:



que a los altos pHs, típicos del mortero sin carbonatar, forma etringita, todavía más expansiva que el yeso. Esto es lo que se aprecia al comparar el hinchamiento en esta sal (**figura 4.64**) y en la de magnesio (**figura 4.2**). El efecto de las CV se puede relacionar de nuevo con la cantidad de portlandita, que resultan beneficiosas a pesar del aumento de porosidad que tenemos por insuficiente curado. En este caso, se observa un efecto de la porosidad al aumentar la finura de las cenizas (las más pequeñas son más reactivas), efecto que no se veía con claridad en los ensayos con MgSO_4 .

- Morteros Carbonatados

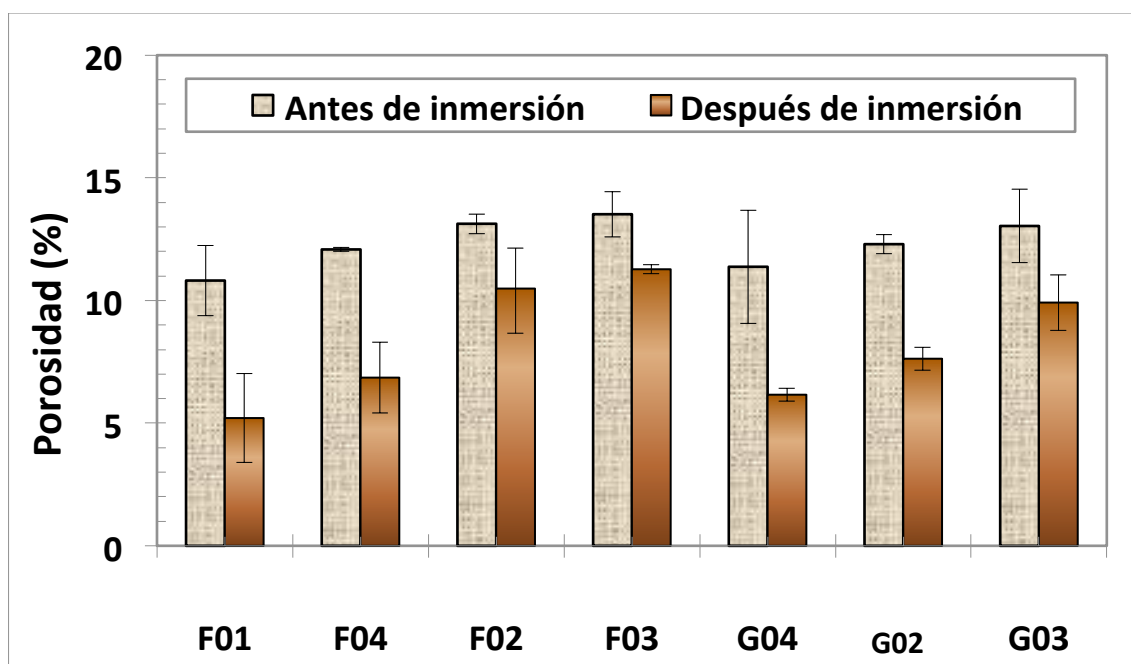


Figura 4.67. Porcentaje de porosidad en morteros carbonatados.

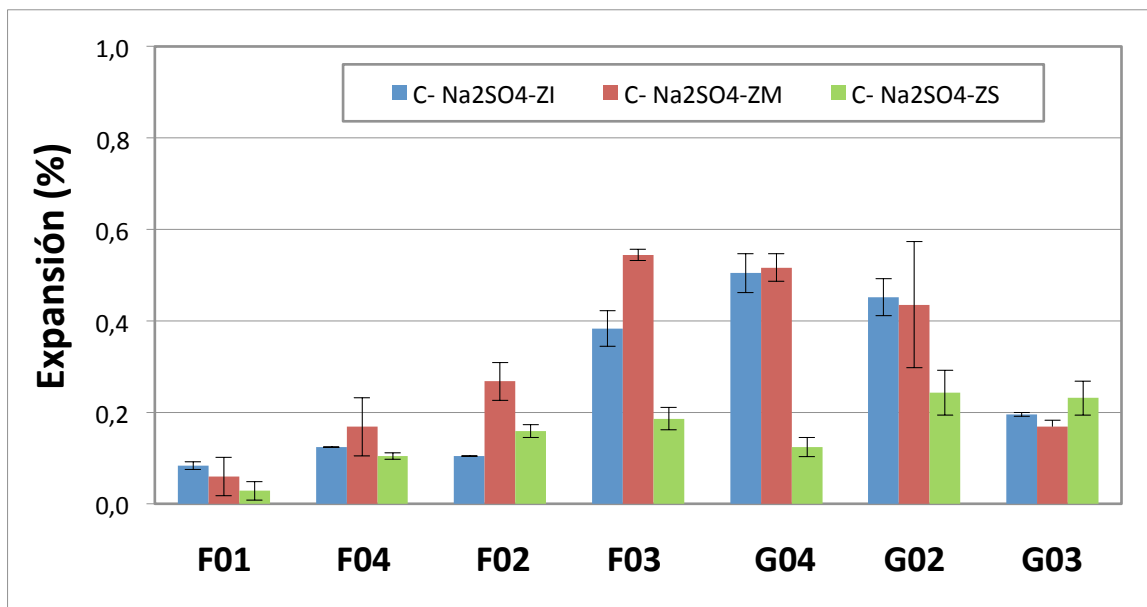


Figura 4.68. Porcentaje de expansión en morteros carbonatados.

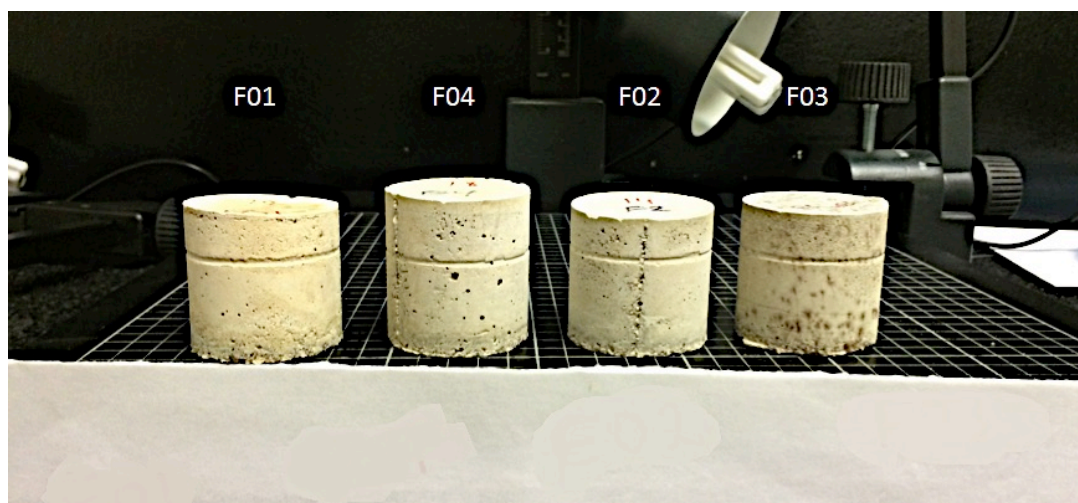


Figura 4.69. Análisis visual de la serie F de morteros carbonatados.

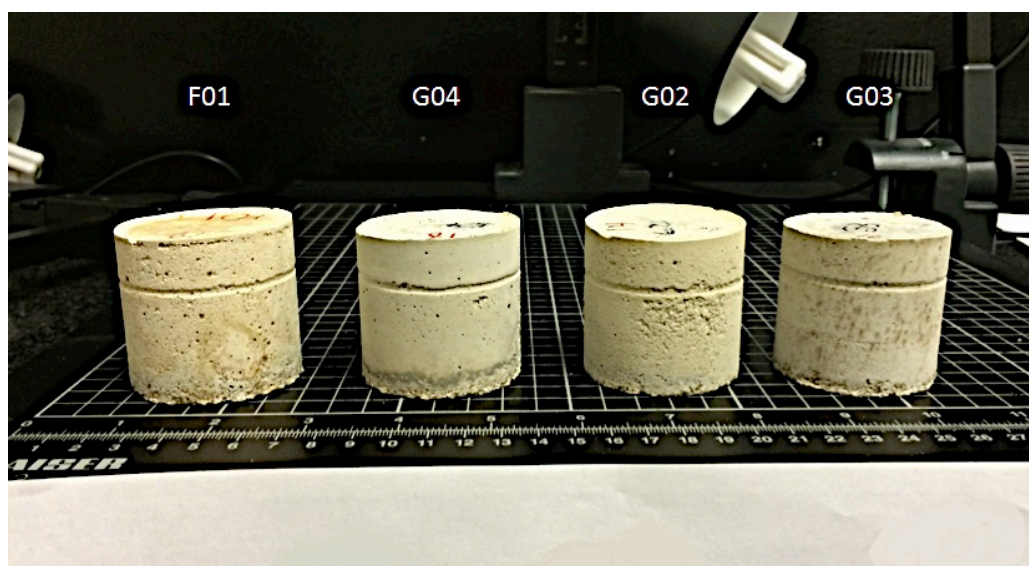


Figura 4.70. Análisis visual de la serie G de morteros carbonatados con la probeta F01 como referencia.

En caso de los morteros carbonatados, la **figura 4.67.** determina que todos los morteros disminuyen notablemente su porosidad. Los mejores resultados en cuanto a la ausencia de expansión se dan en las probetas F01, F02 y G03, siendo estas probetas las que más acusan una disminución de su porosidad y, por tanto, un aumento de su densidad y mejora de sus propiedades mecánicas.

Es importante denotar que en la **figura 4.68.** la expansión tampoco llega al 1% en ningún caso, por lo que puede determinarse, al igual que en el caso de la disolución de magnesio, que la carbonación favorece al sellado de los poros aumentando su densidad.

Las **figuras 4.69 y 4.70** denotan un estado de las probetas muy similar al que tenían antes de sumergirlas en la disolución de sodio, sin presentar hinchamiento, agrietamiento y/o variación de color.

4.2.2. Densidad

- Morteros No Carbonatados

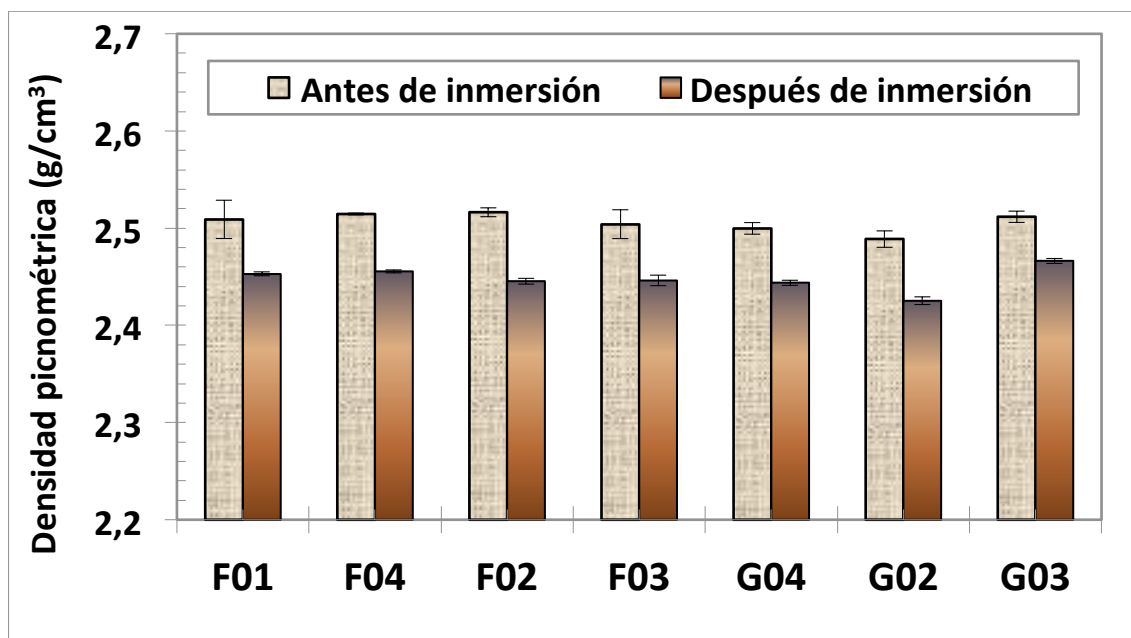


Figura 4.71. Densidad picnométrica en morteros no carbonatados.

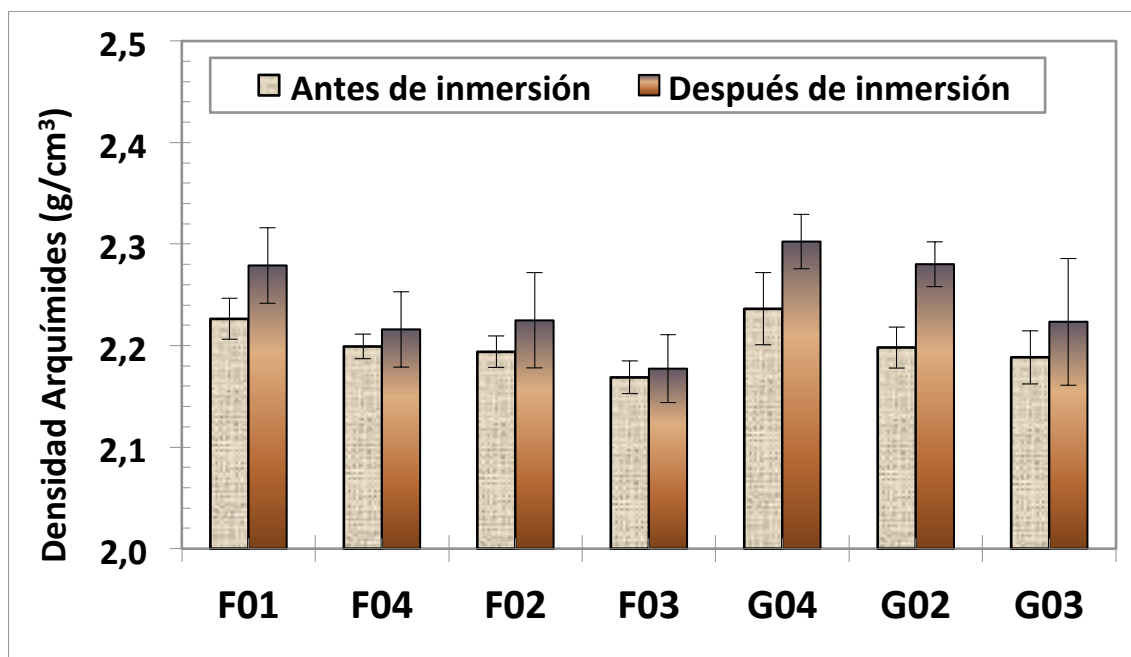


Figura 4.72. Densidad en morteros no carbonatados mediante el método de Arquímedes.

En la **figura 4.71.** perteneciente a la medida de densidad mediante picnometría se aprecia, al igual que en las probetas de la disolución de magnesio, una disminución en la densidad absoluta del mortero en todas las probetas, teniendo como resultado un valor de densidad prácticamente idéntico en cada tipo de mortero también. Esta disminución de la densidad parece apuntar que se encontraran fases que hayan aumentado el volumen de las probetas.

La densidad medida mediante Arquímedes (**figura 4.72**) no aporta datos significativos. Al igual que sucede con la anterior disolución, las incertidumbres del error son muy amplias en comparación a las variaciones de densidad. Es posible que este efecto se haya intensificado en estos ensayos a causa de la variedad de tamaños de muestra y cantidad de sellante aplicado del cual se disponía.

- Morteros Carbonatados

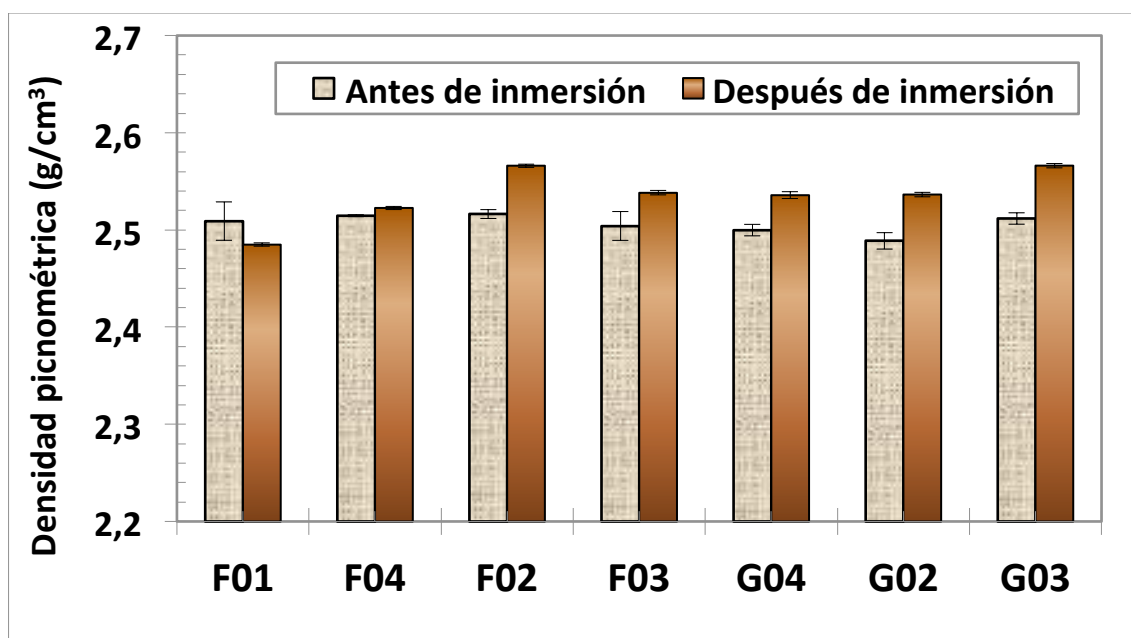


Figura 4.73. Densidad picnométrica en morteros carbonatados.

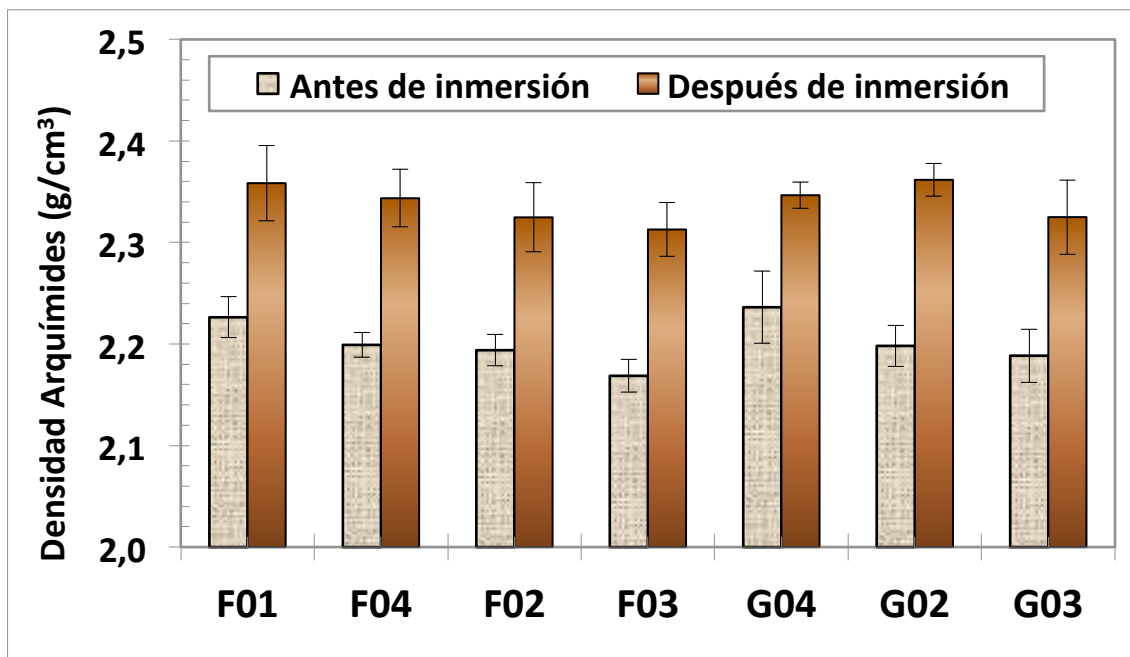


Figura 4.74. Densidad en morteros carbonatados mediante el método de Arquímedes.

En ambos gráficos en el caso de las probetas carbonatadas se aprecia un aumento de la densidad en los morteros, siendo significativo en la **figura 4.73**. la mejora de esta propiedad en función de la adición de CV.

La **figura 4.74**. en el que se ilustran los resultados del ensayo de Arquímedes, el cual coincide con los datos aportados por la **figura 4.73**. En el ensayo de Arquímedes se aprecia un aumento generalizado en la densidad de los morteros. La densidad aparente no contempla la cantidad de poros cerrados que poseen las muestras, por ello los valores de densidad mediante el método de Arquímedes son menores que los aportados por el método de picnometría. Gracias a la carbonatación se consigue disminuir la porosidad del mortero, haciéndolo más compacto y aumentando su densidad [21].

4.2.3. Tracción Indirecta

- Morteros No Carbonatados

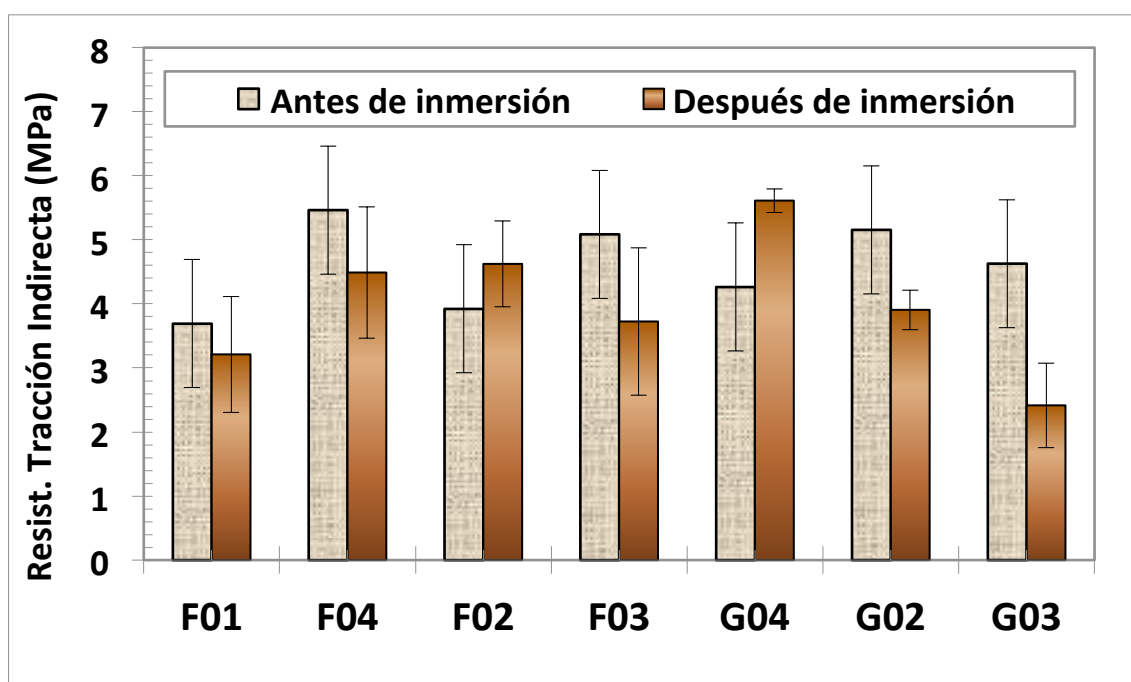


Figura 4.75. Resistencia a tracción indirecta en morteros no carbonatados.

En la **Figura 4.75.** se presenta una clara disminución de la resistencia a tracción indirecta en todos los tipos de probetas ensayadas, a excepción aparente de la probeta G04, aunque no es seguro afirmarlo ante la incertidumbre de su rango de error. Tampoco puede concretarse en vista a los datos aportados si el contenido en CV favorece la mejora de las propiedades mecánicas. Es acertado pensar que la formación de fases a consecuencia del ataque de la disolución han producido una disminución de la densidad en el mortero, haciéndolo más heterogéneo, reduciendo sus propiedades mecánicas. El sulfato de sodio no provoca la desaparición del gel C-S-H, como hacía el sulfato de magnesio, por lo que su efecto directo puede ser menor. Sin embargo, la formación de microgrietas siempre tendrá un efecto adverso en propiedades mecánicas.

- Morteros Carbonatados

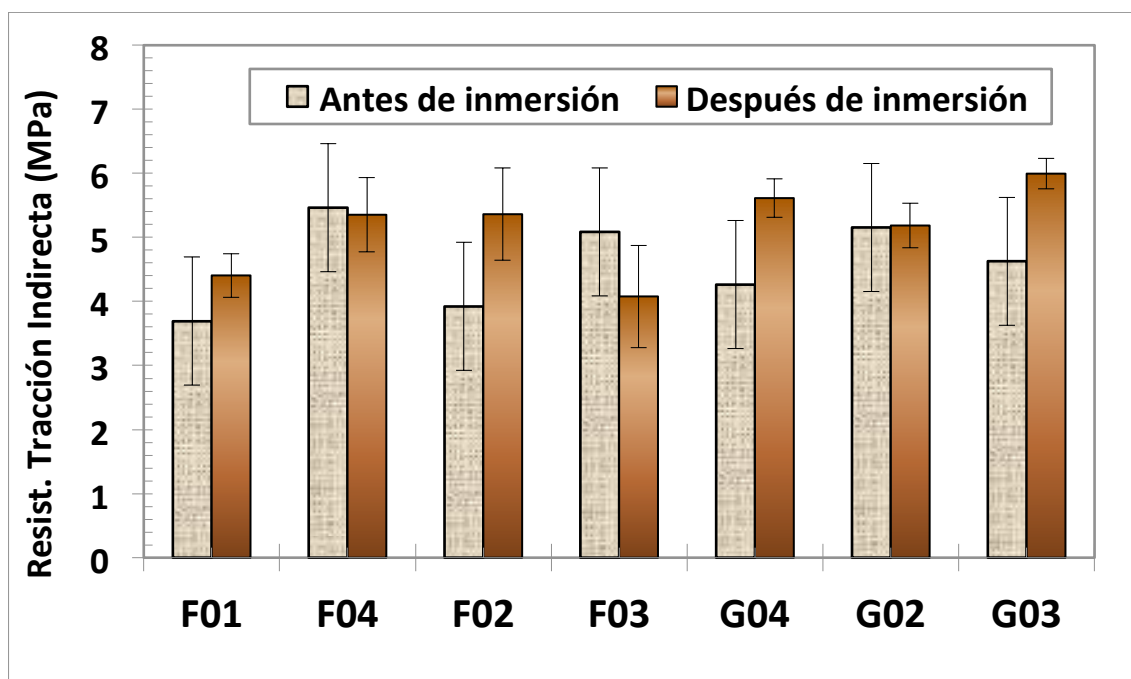


Figura 4.76. Resistencia a tracción indirecta en morteros carbonatados.

En la **figura 4.76.** se presenta una distribución de datos que oscilan entre valores que aportan una mejora en las propiedades mecánicas y valores que proponen una disminución de éstas. En este tipo de ensayos es difícil aportar datos con garantías de incertidumbre bajas, dado que afectan muchos factores que son ajenos a la ejecución del ensayo, como la distribución de fases a lo largo de la directriz elegida para ensayar, la gran heterogeneidad que presentan los morteros o el grado de carbonatación que alcancen. La carbonatación produce con seguridad una aumento en las propiedades mecánicas al densificar el cemento y hacerlo más homogéneo y compacto, por lo que se observa en comparación con la **figura 4.75.** que los valores máximos de resistencia reflejados son mayores en las probetas carbonatadas. Además, como ya se ha indicado, los morteros carbonatados no sufren un fuerte ataque por parte del sulfato al no tener portlandita libre.

4.2.4. DRX

1 - Quartz ICDD 01-085-0930	5 - Ettringite ICDD 01-072-0646
2 - Calcium Carbonate ICDD 01-085-1108	6 - Gypsum ICDD 01-076-1746
3 - Calcium Hydroxide (Portlandite) ICDD 01-081-2041	7 - Calcium Silicate (Belite) ICDD 01-089-6267
4 - Calcium Sulphate Hemihydrate ICDD 00-039-0725	8 - Mullite, syn ICDD 01-085-1108

- Morteros No Carbonatados

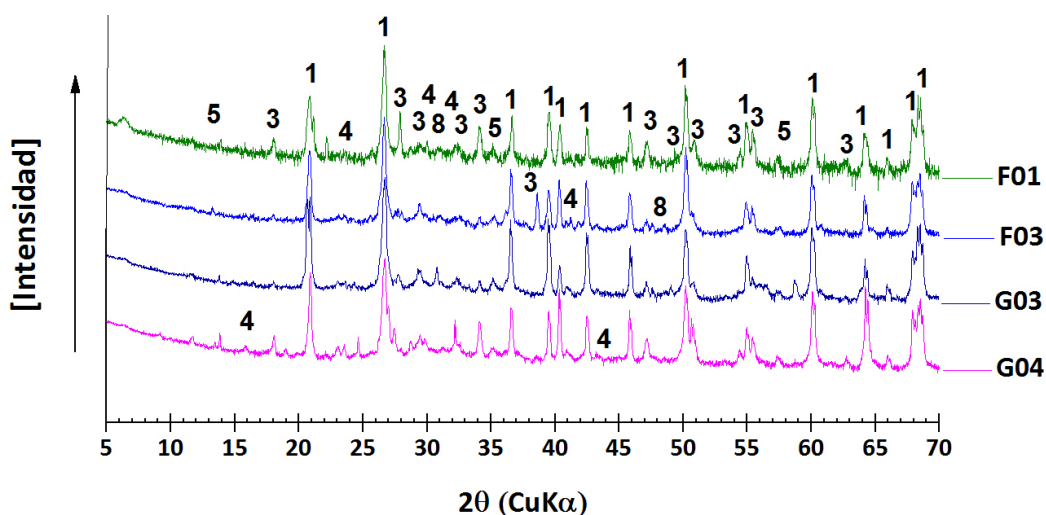


Figura 4.77. Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en morteros no carbonatados.

La **figura 4.77.** representa el resultado del ensayo de DRX de las probetas de mortero no carbonatadas. El compuesto predominante en todos los análisis es el cuarzo (1), dado que un alto porcentaje de sílice compone los morteros. En las series que contienen una menor cantidad de CV existe una concentración significativa de portlandita (3), que es capaz de reaccionar con la disolución de Na_2SO_4 dando lugar a la formación de yeso (6), que junto con la alúmina, da lugar a la etringita (5) [19, 24, 25]. Los geles de sílice formados durante la hidratación de los silicatos también se encuentran en las probetas con menor contenido en CV.

- Morteros Carbonatados

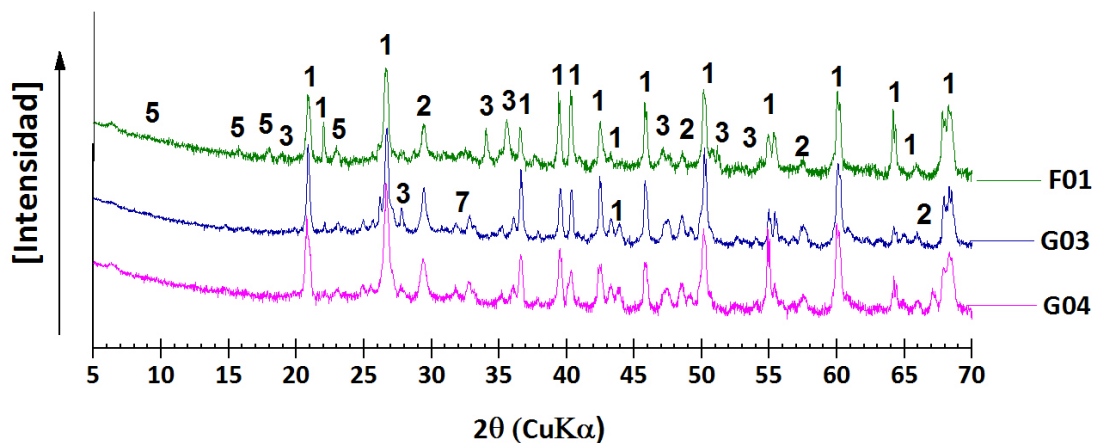


Figura 4.78. Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en morteros carbonatados (zona superior).

La **figura 4.78.** ilustra que las probetas con menor contenido en CV como las series F01 y G04 presentan precipitados de etringita (5).

Las probetas al estar carbonatadas presentan depósitos de calcita (2) producto de reacción del CO_2 con la portlandita (3), la cual ya no aparece en la composición. Gracias a esta transformación se evita la formación masiva de fases que provoquen el deterioro de los morteros.

4.2.5. SEM y EDS

- Morteros No Carbonatados

F01

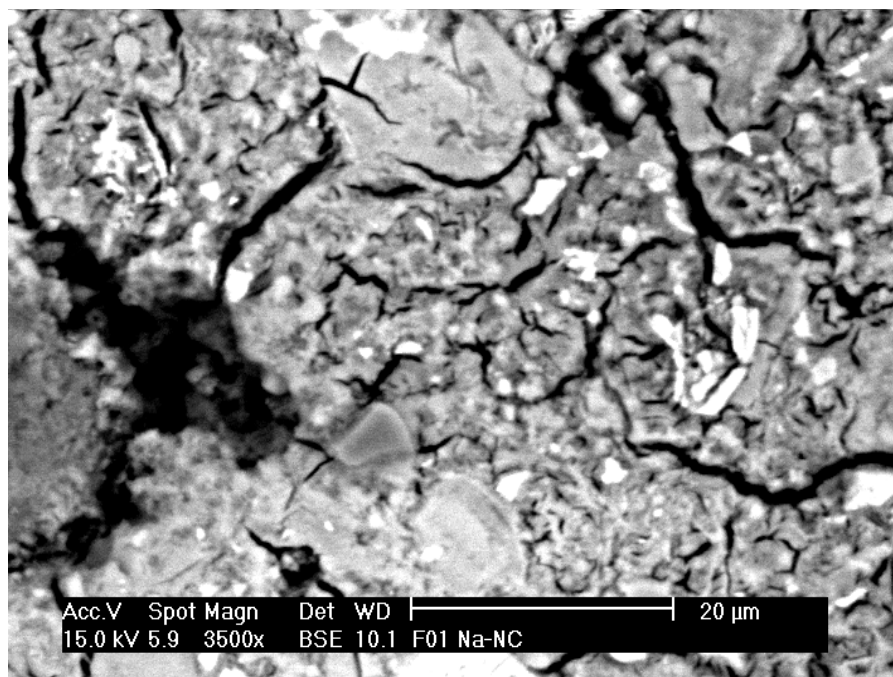


Figura 4.79. Zona de pasta con abundante formación de etringita.

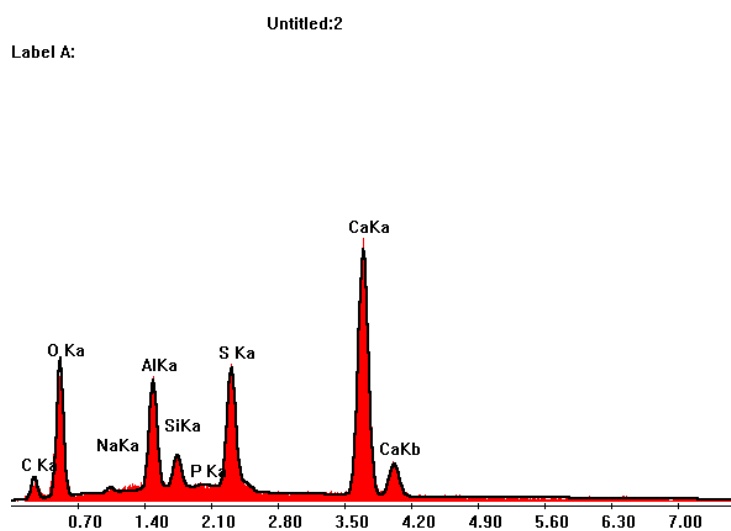


Figura 4.80. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-NC).

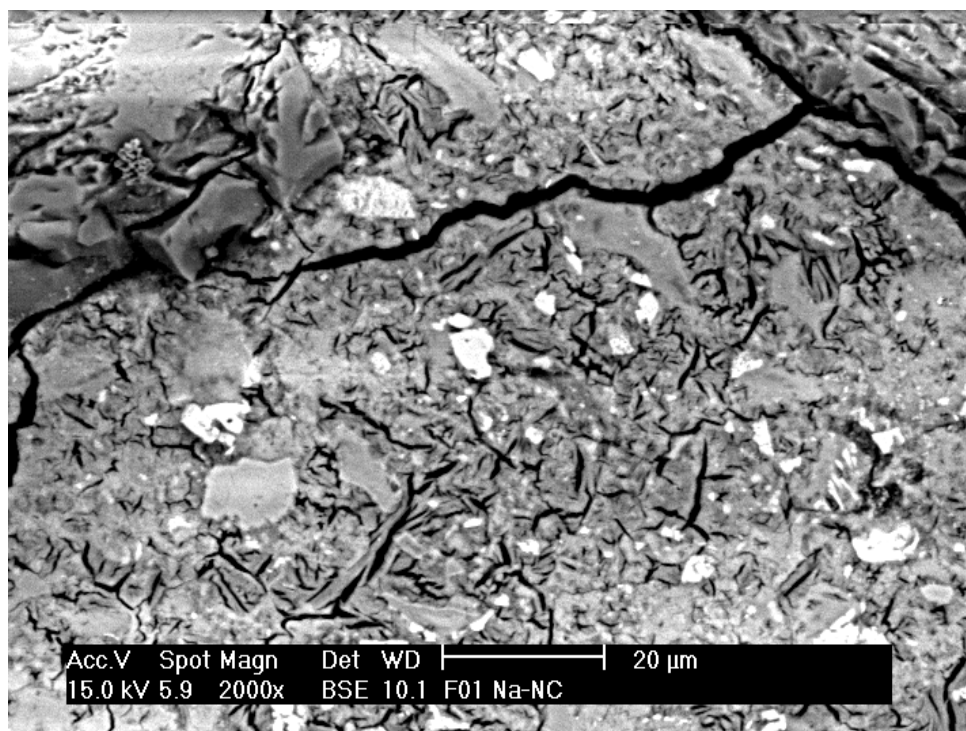


Figura 4.81. Zona de pasta con abundante formación de etringita.

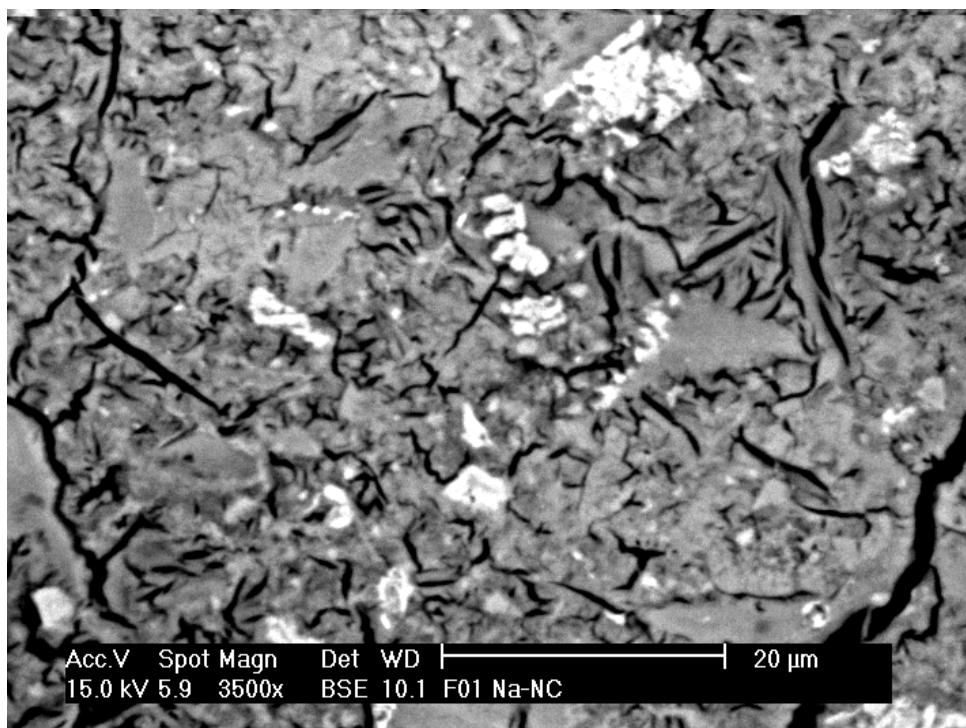


Figura 4.82. Zona de pasta con abundante formación de etringita.

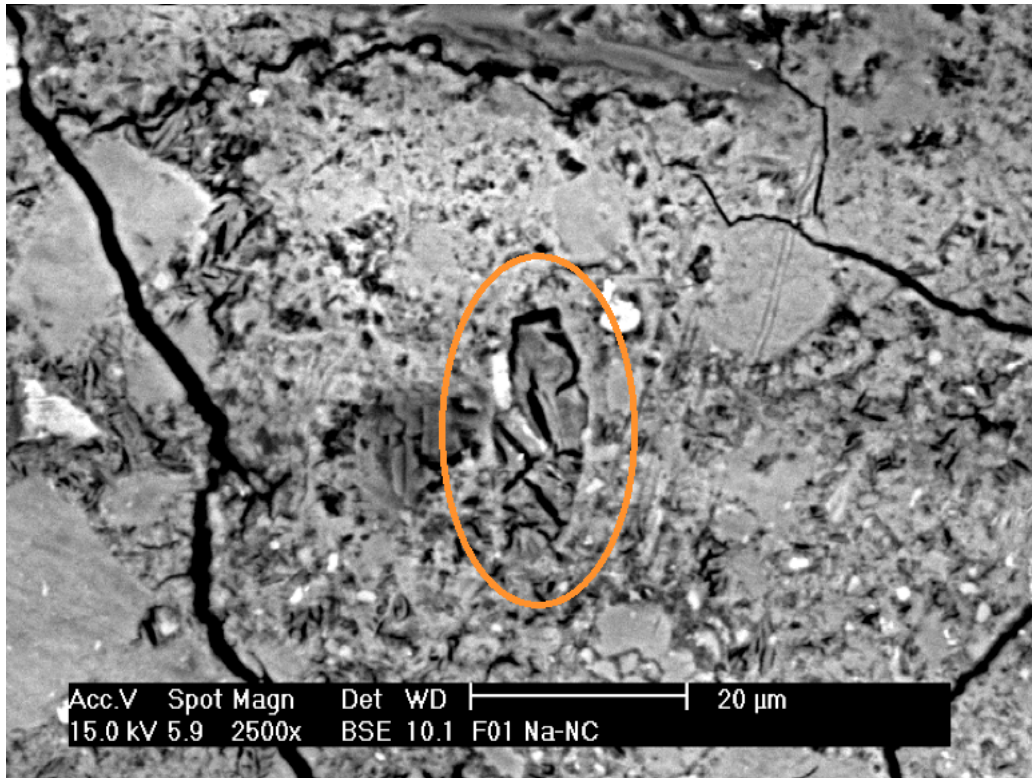


Figura 4.83. Zona de etringita localizada.

En todas las figuras pertenecientes al estudio de la serie F01 se ha encontrado la mayor concentración de etringita en todo el proyecto, coincidiendo con los datos arrojados por las gráficas de expansión y deterioro de las probetas de la serie. Las bajas concentraciones en alúmina y yeso reflejadas en la **figura 4.81.** y en el análisis localizado en la **figura 4.80.** indican que se ha producido la reacción entre dichos reactivos dando lugar a la etringita.

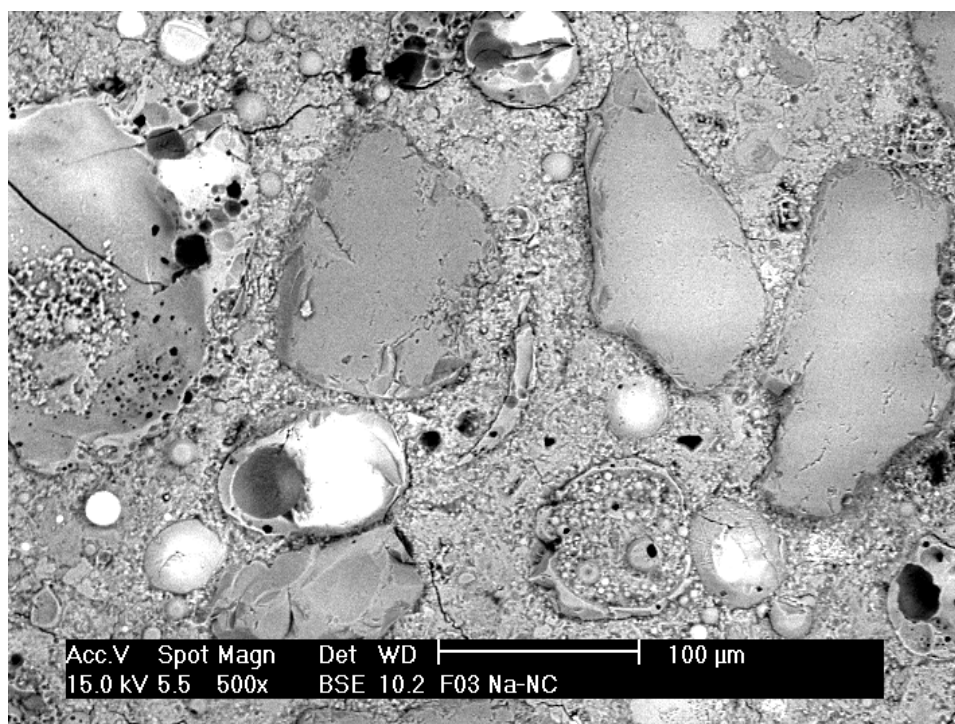
F03

Figura 4.84. Imagen de localización de CV.

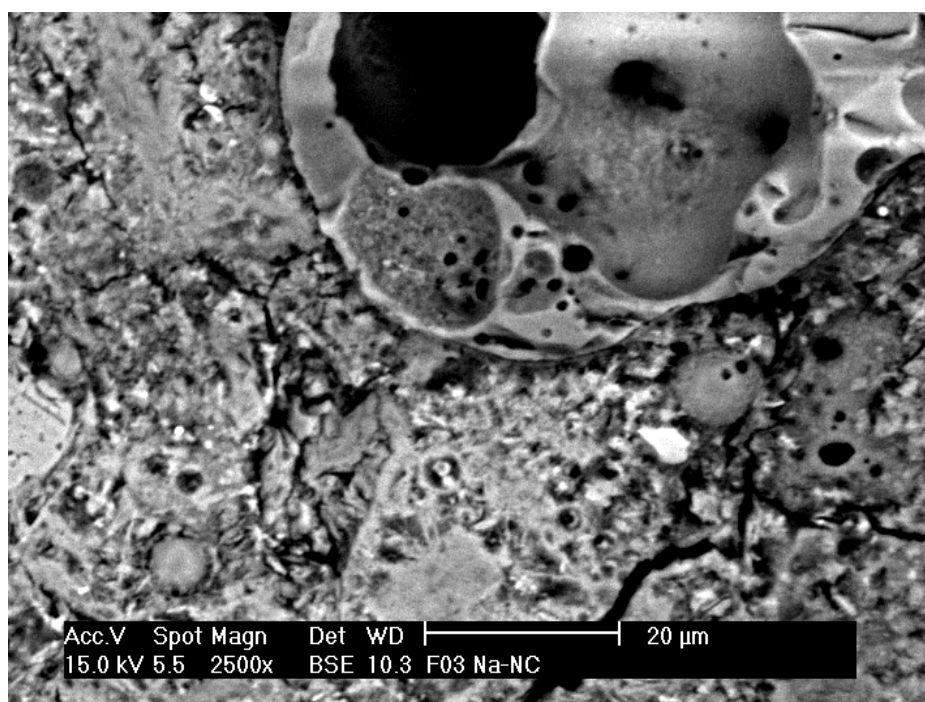


Figura 4.85. Imagen de análisis de trazas de azufre en la pasta.

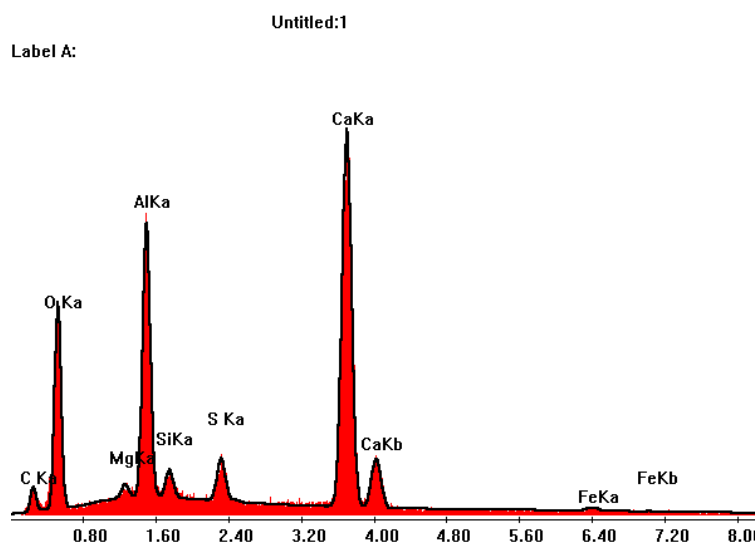


Figura 4.86. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (F03-NC).

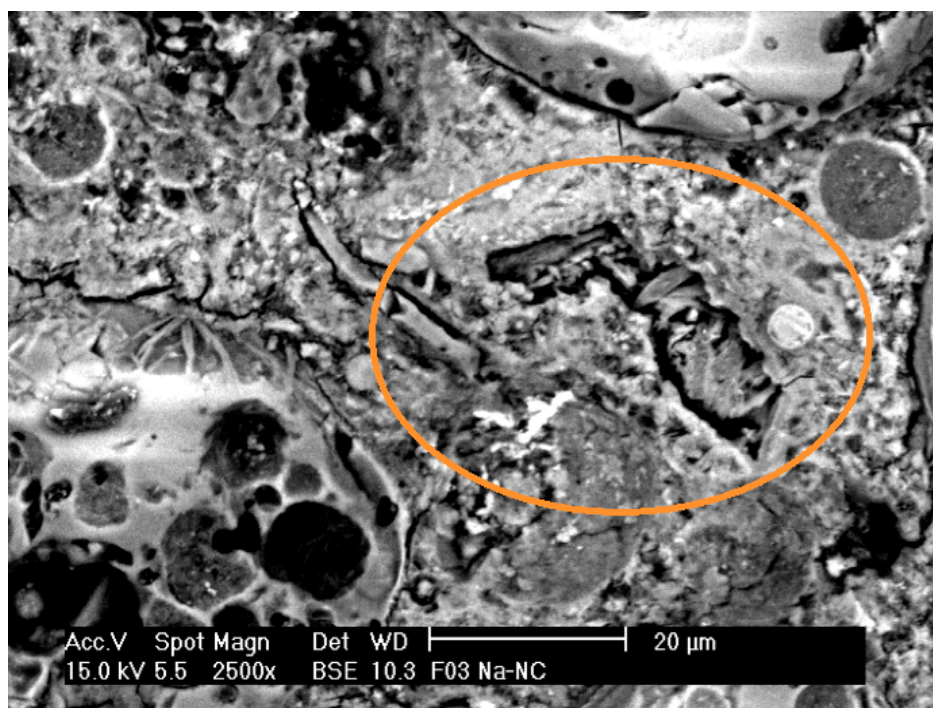


Figura 4.87. Imagen de zona localizada de etringita.

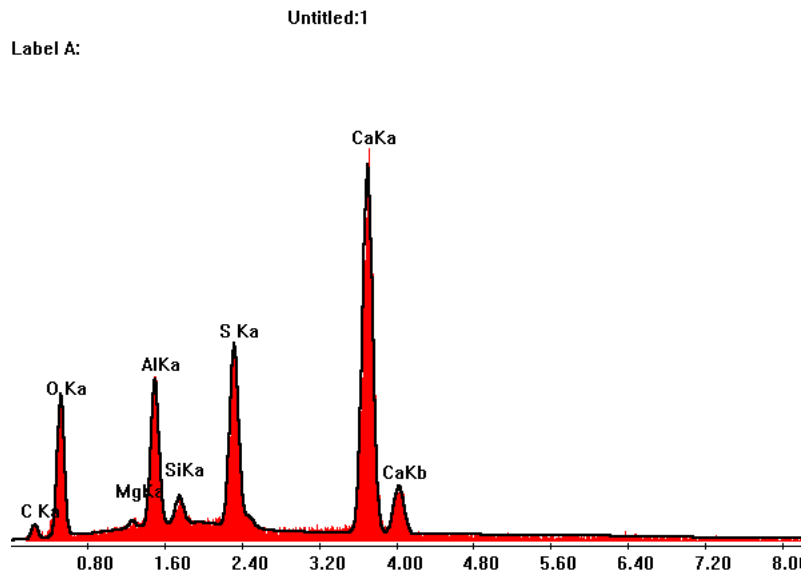


Figura 4.88. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (F03-NC).

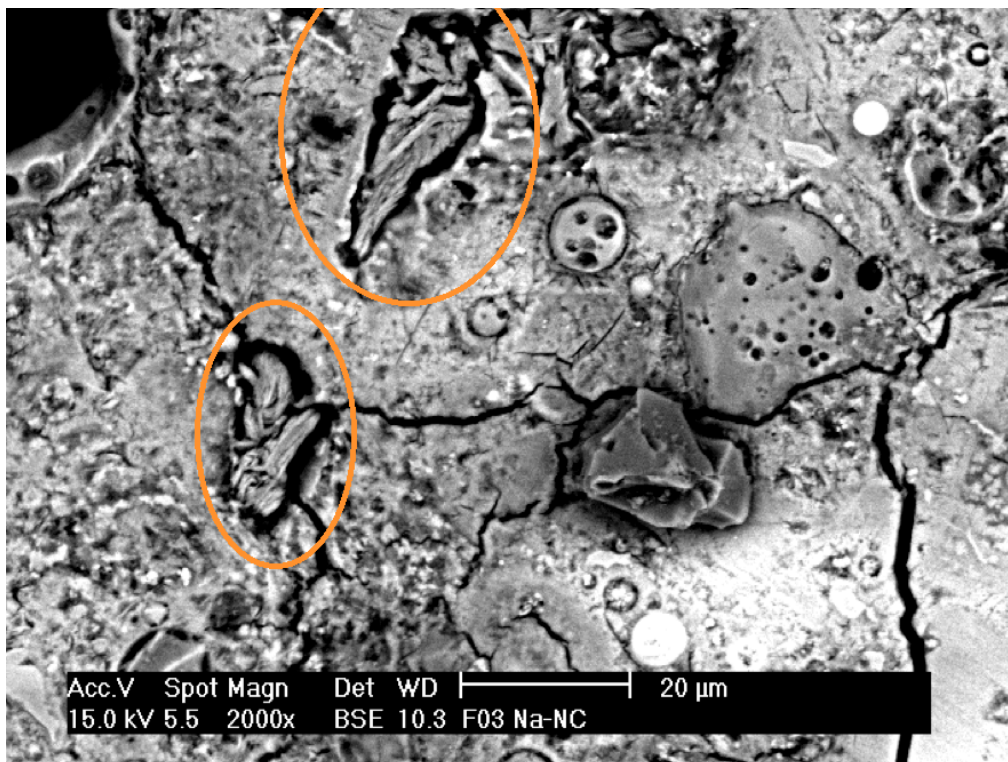


Figura 4.89. Imagen de inclusiones de etringita.

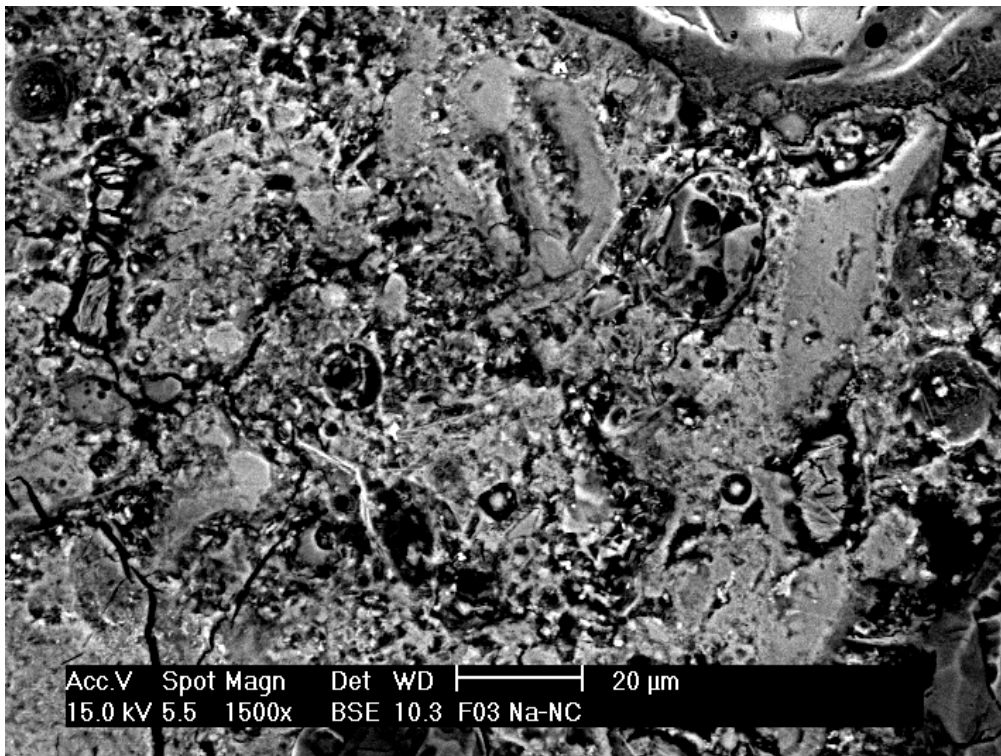


Figura 4.90. Imagen de plano general heterogéneo.

Las probetas pertenecientes a la serie F03 presentan una falta de cohesión en la pasta como se ilustra en la **figura 4.84**. La pasta contiene en su composición trazas de azufre producto de la reacción con la disolución. Además se encuentran, como se ilustra en las **figuras 4.87 y 4.89**, zonas localizadas de precipitación de etringita. Esta precipitación es mucho menor que la encontrada en la serie de probetas F01. Parece lógico concluir que las CV reducen la aparición de dicha fase.

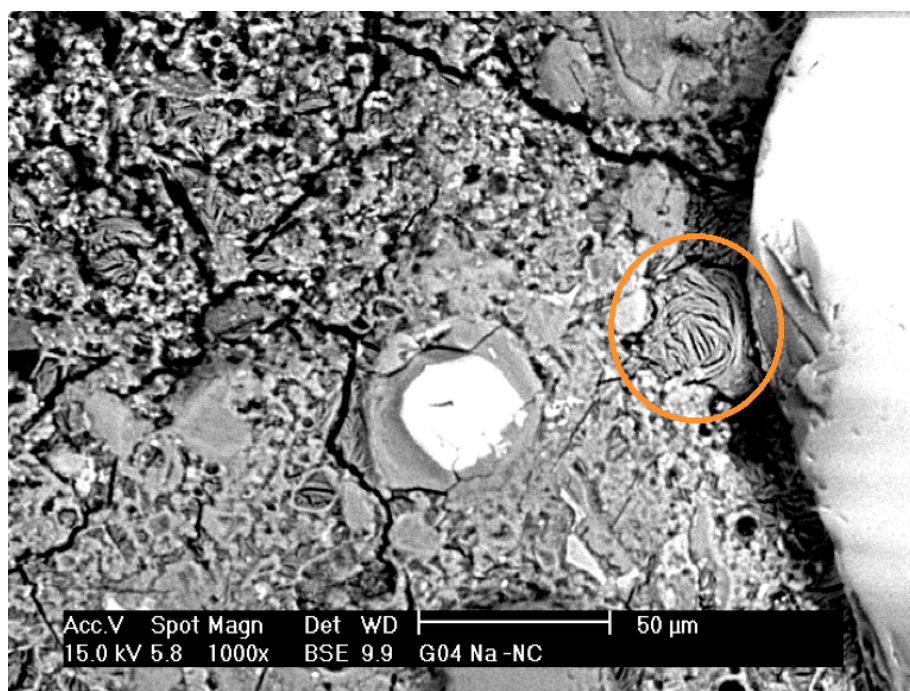
G04

Figura 4.91. Imagen de inclusión de etringita al borde de la sílice.

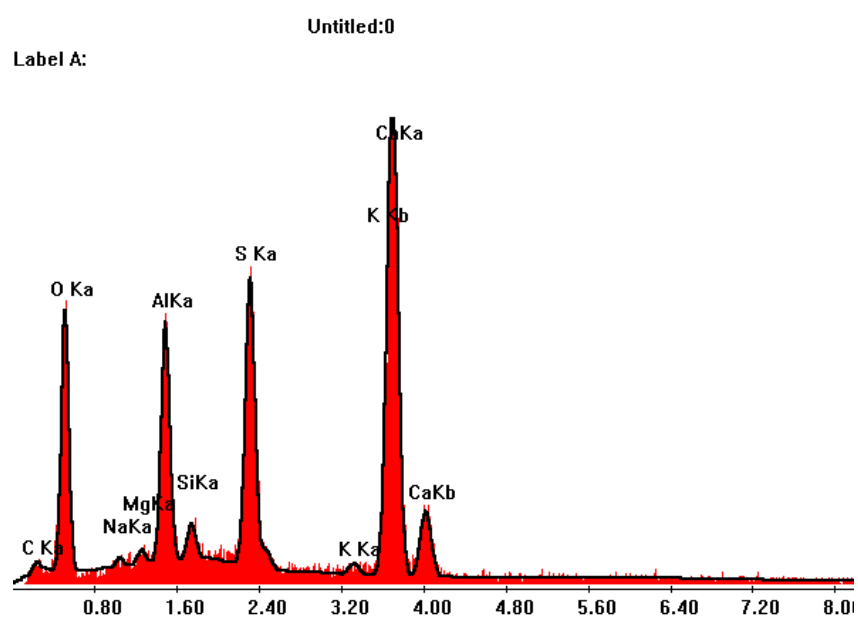


Figura 4.92. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-NC).

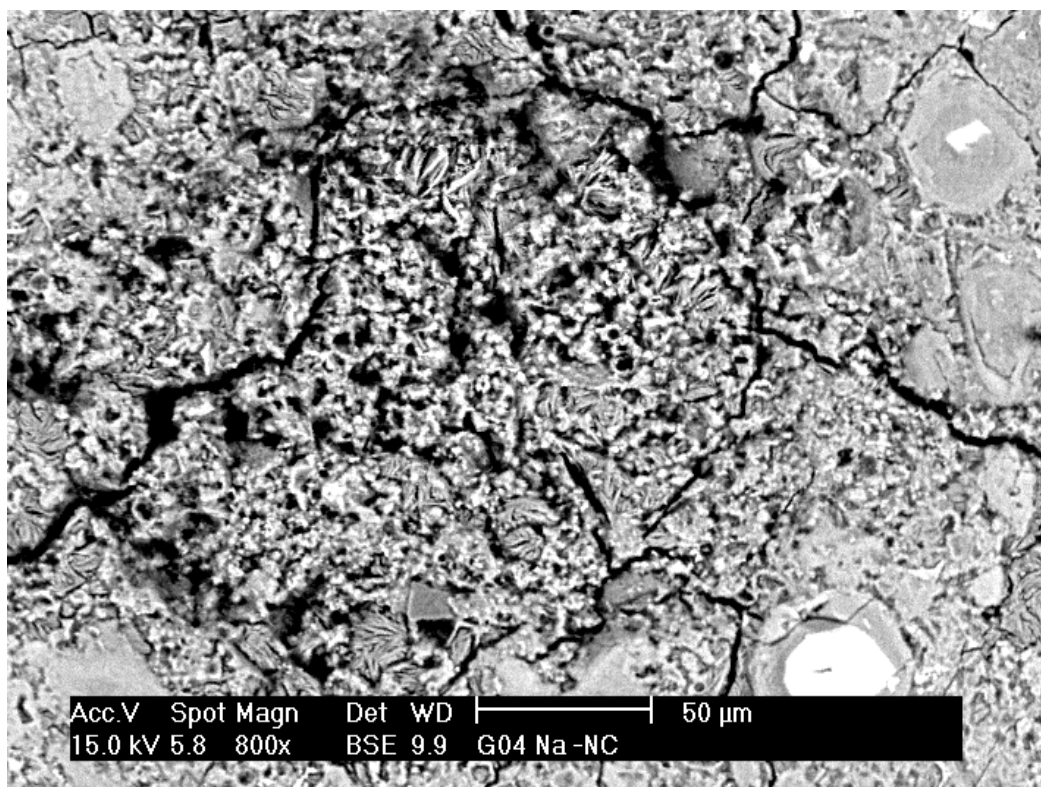


Figura 4.93. Imagen de zona con compuestos de azufre.

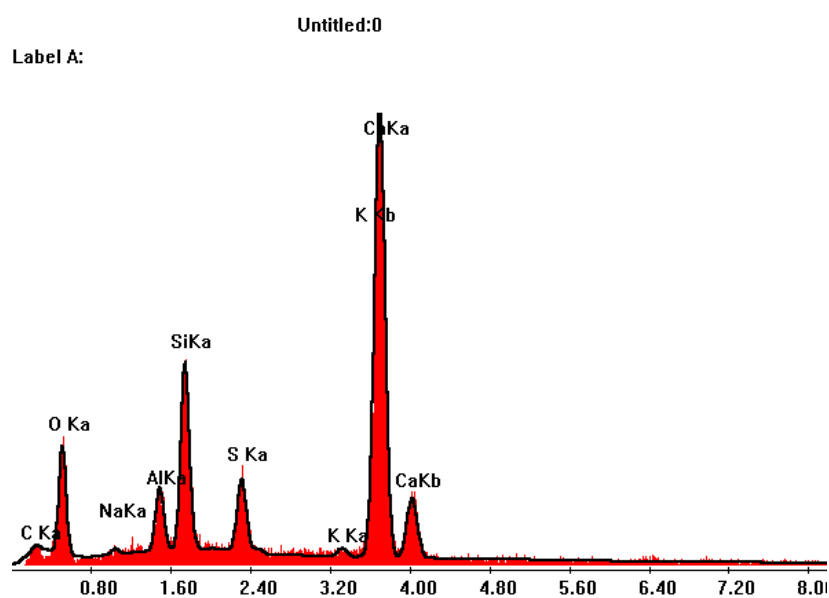


Figura 4.94. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-NC).

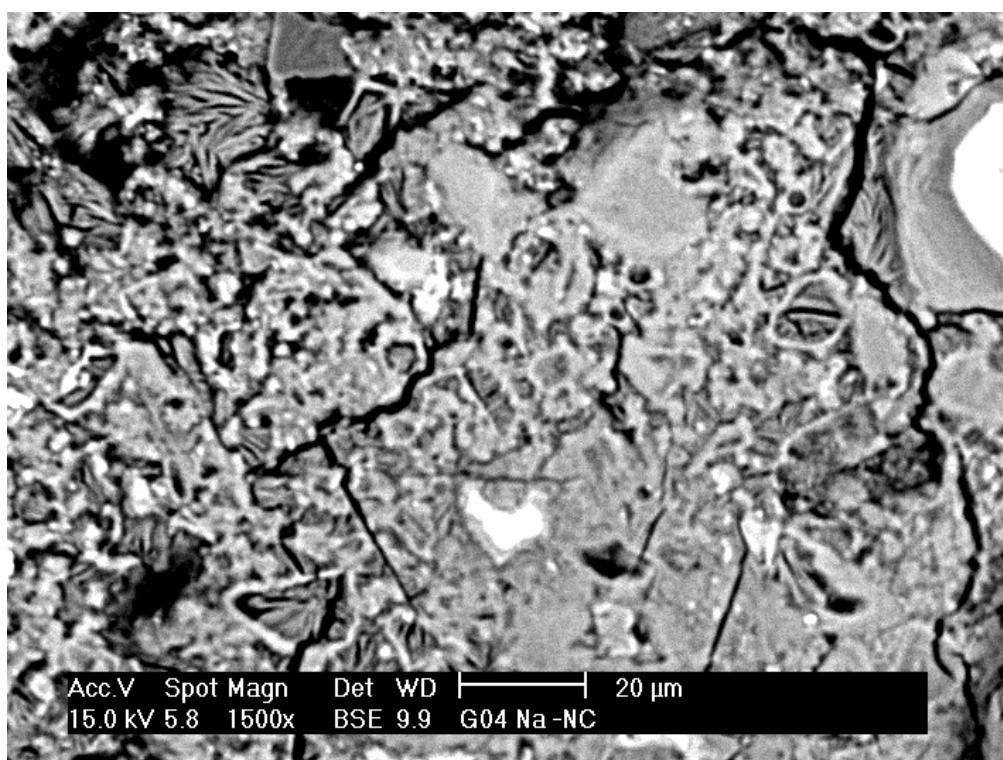


Figura 4.95. Imagen de localizaciones de etringita.

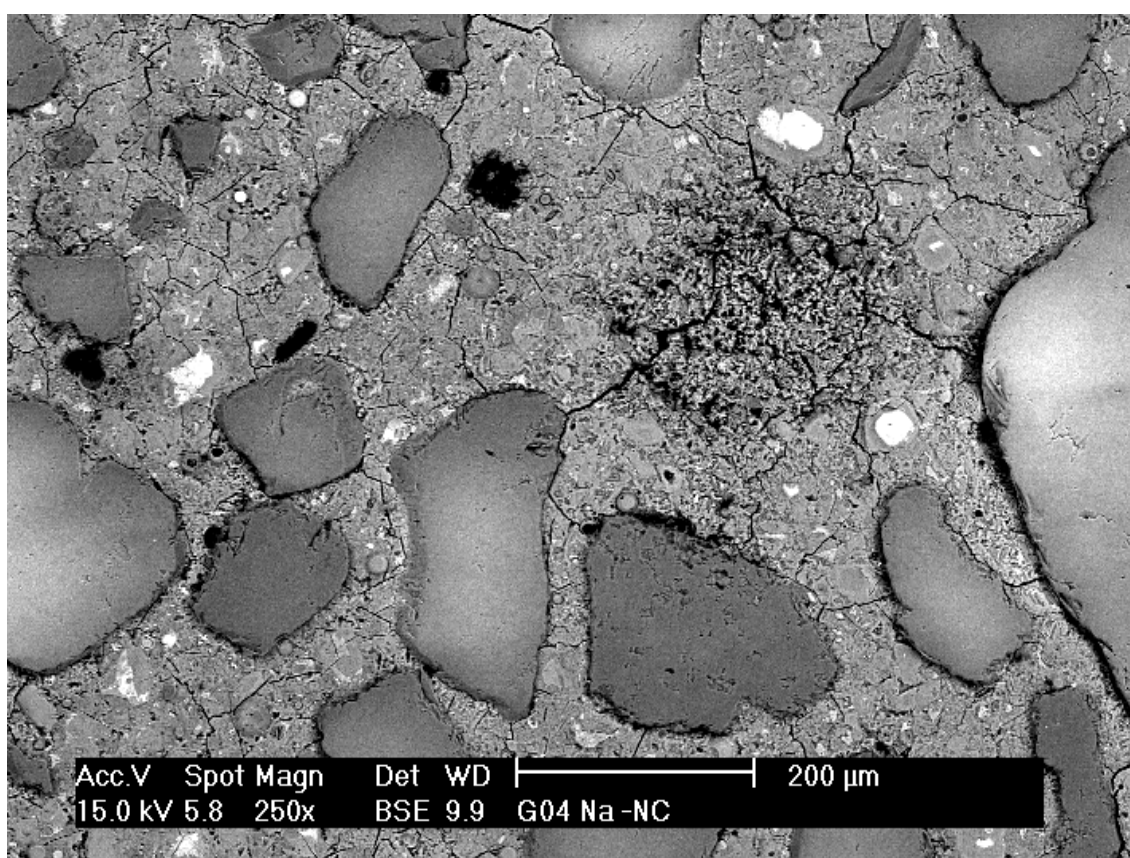


Figura 4.96. Imagen de compuestos con azufre localizada en la pasta.

De nuevo, al igual que en el caso de las CV sin tamizar, encontramos que a bajas concentraciones de CV fases como la etringita precipitan entre las grietas de la superficie.

En este caso la etringita se localiza en menor medida a causa de la distribución homogénea de las CV tamizadas, como se ilustra en la **figura 4.95**.

G03

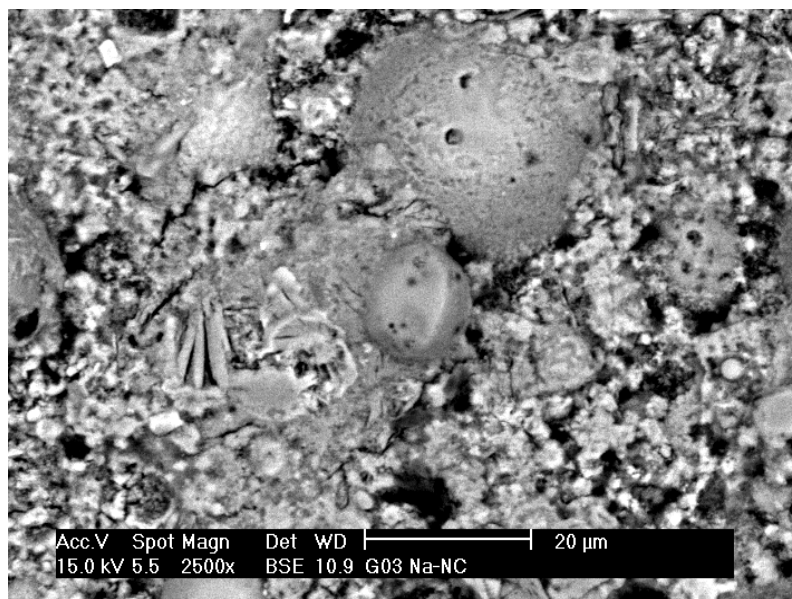


Figura 4.97. Imagen de zona de pasta.

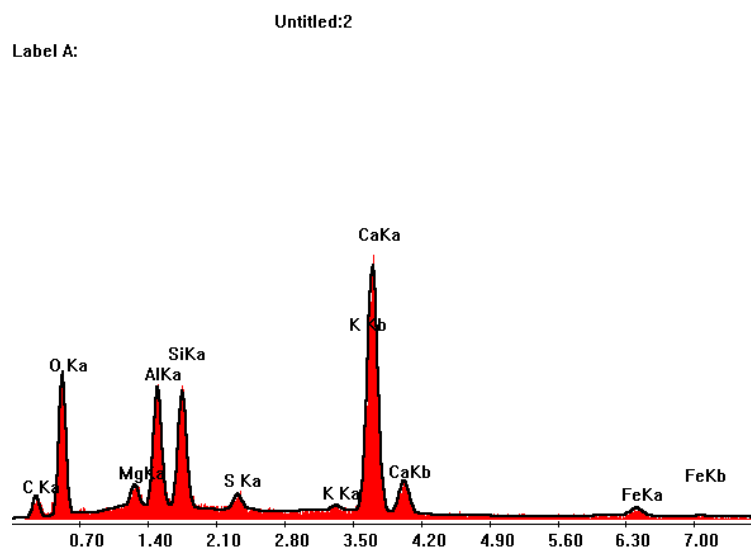


Figura 4.98. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G03-NC).

Tras analizar minuciosamente la serie G03 de morteros no carbonatados, fue imposible encontrar ninguna traza de etringita.

- Morteros Carbonatados

En oposición a la disolución de magnesio, en la cual se encontraban fases en las probetas carbonatadas, en la disolución de sodio únicamente se encontraron pequeñas formaciones de etringita en la serie F01 (**Figura 4.99.**).

El resto de probetas presentaban una distribución homogénea de pasta y una ausencia total de dichas fases como se ilustra en la **Figura 4.100 y 4.101.**, por lo que se han reducido las imágenes de SEM aportadas en dicho documento para evitar acumular elementos redundantes, habiéndose seleccionado las más significativas.

F01

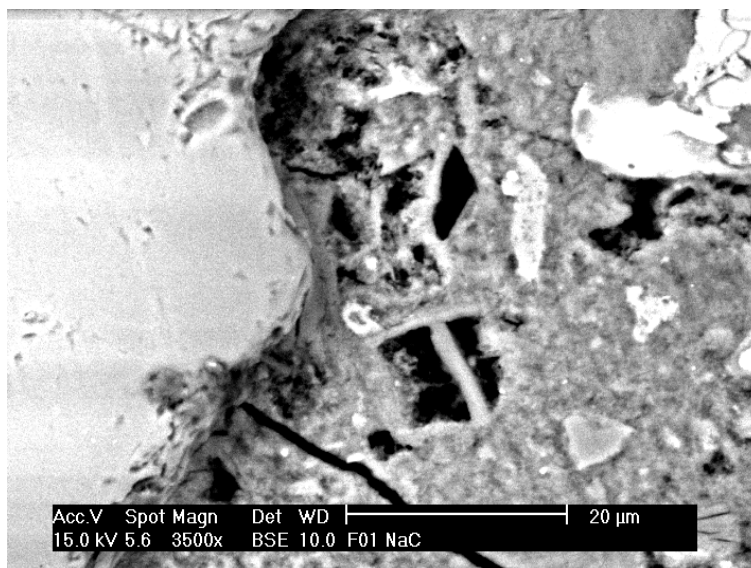


Figura 4.99. Imagen de pequeñas inclusiones de etringita.

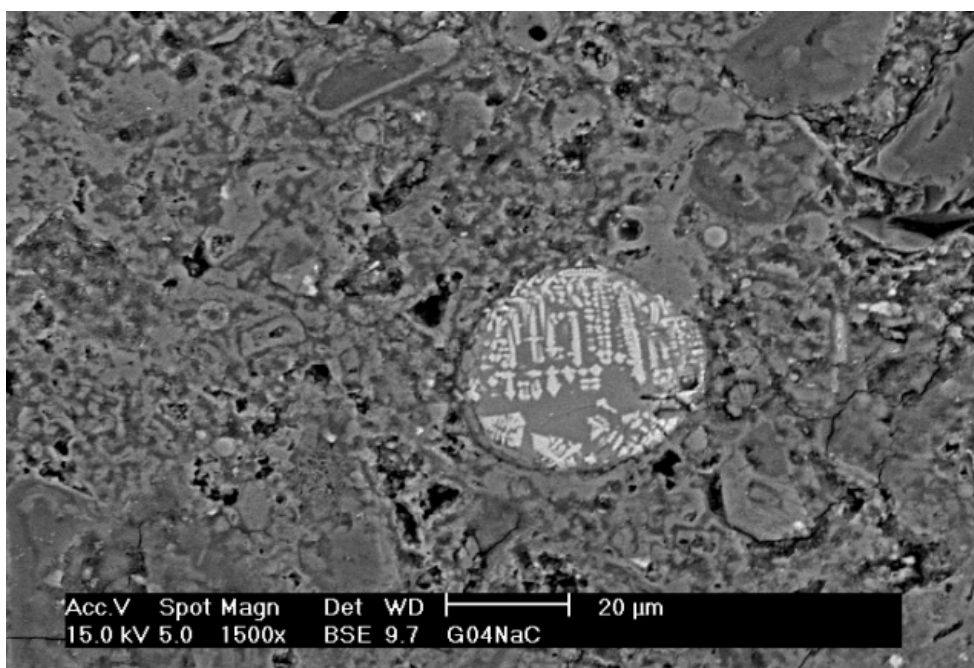
G04

Figura 4.100. Imagen de alúmina precipitada sobre una CV.

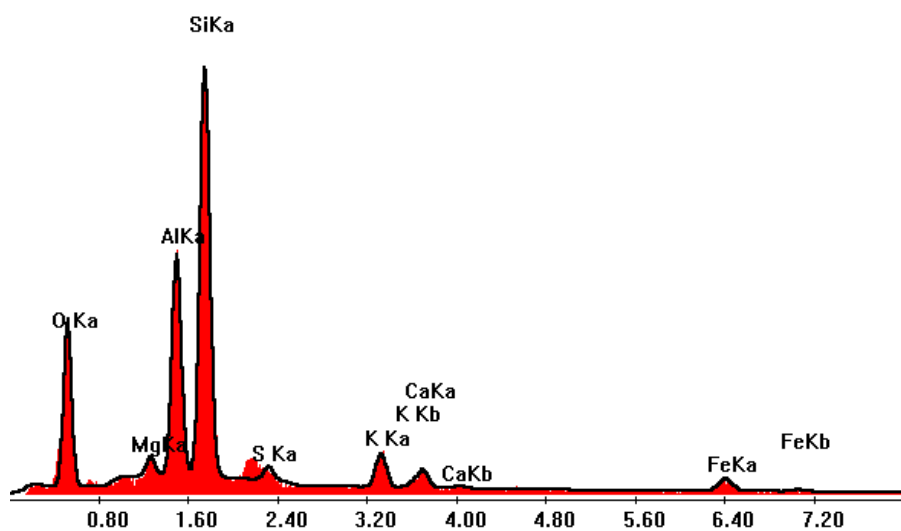


Figura 4.101. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-C).

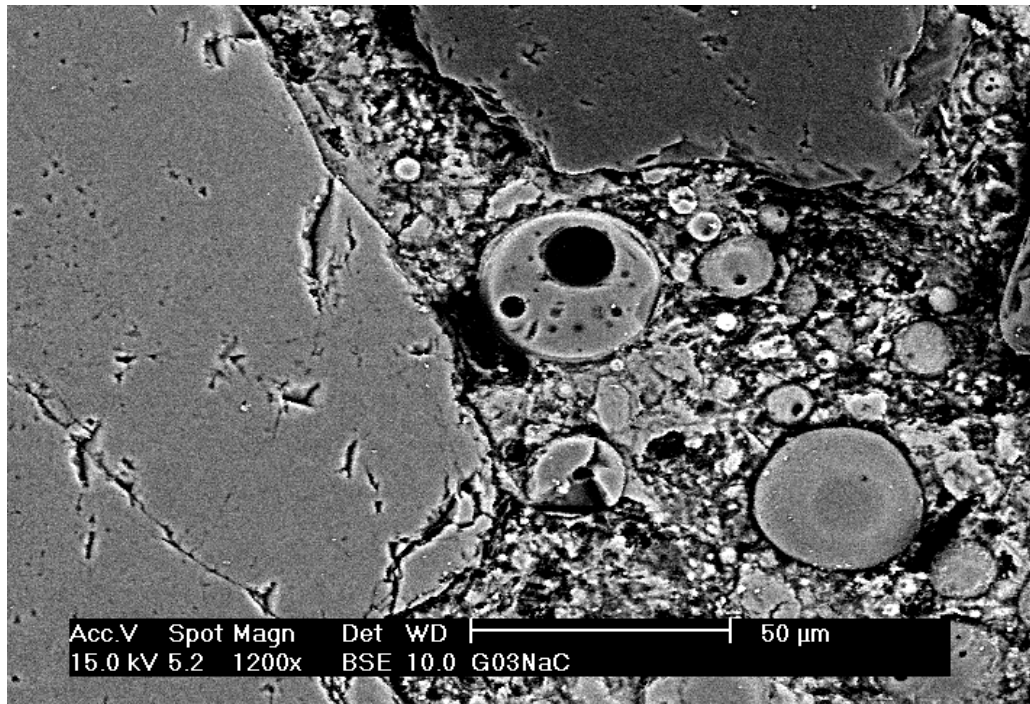
G03

Figura 4.102. Imagen de incrustación de CV.

4.3. Agua Desionizada

4.3.1. Porosidad

- Morteros No Carbonatados sumergidos en Agua desionizada

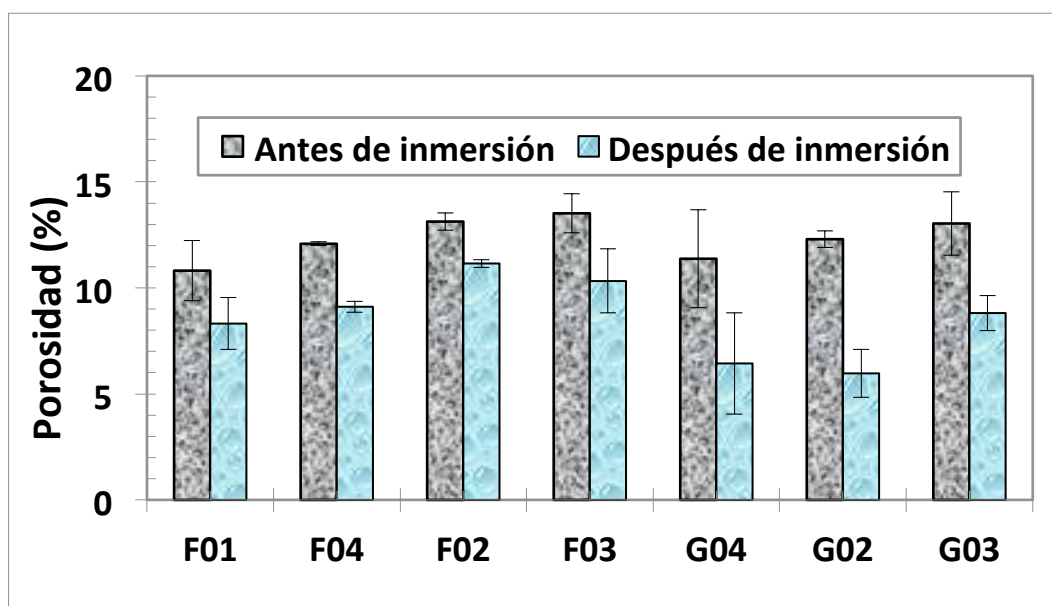


Figura 4.103. Porcentaje de porosidad en morteros no carbonatados.

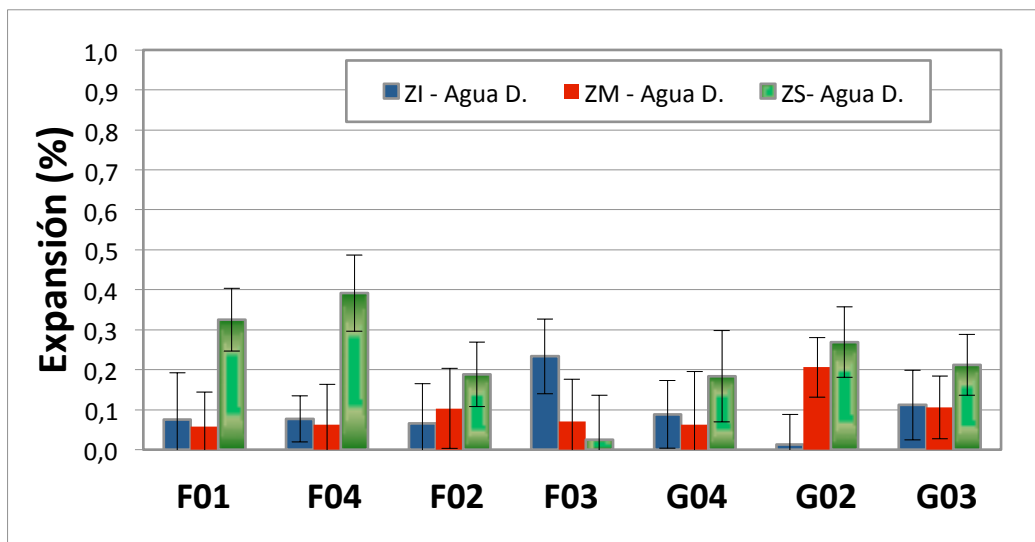


Figura 4.104. Porcentaje de expansión en morteros no carbonatados (H_2O).

En el caso de las probetas de Mortero no carbonatadas sumergidas en agua desionizada, el cual se realizó para tener una referencia del comportamiento del Mortero en ausencia de sulfatos, la **figura 4.103.** indica que la porosidad disminuye con el contenido en CV al igual que sucedía en la disolución de sulfato de magnesio, apreciándose una variación más pronunciada en los Mortero de tipo G20. Esto parece indicar que un menor tamaño en las CV tamizadas tiene consecuencias favorables en la reducción de la porosidad de los Morteros, permitiendo así un mayor rendimiento de reacción entre los componentes de las CV y los que constituyen el Mortero.

La expansión que ilustra la **figura 4.104.** es prácticamente nula, alcanzando como máximo un 0,4%. Esta pequeña expansión se debe a la hidratación del Mortero y no a la formación de fases producto del ataque por sulfatos.

4.3.2. Densidad

- Morteros No Carbonatados Sumergidos en Agua desionizada

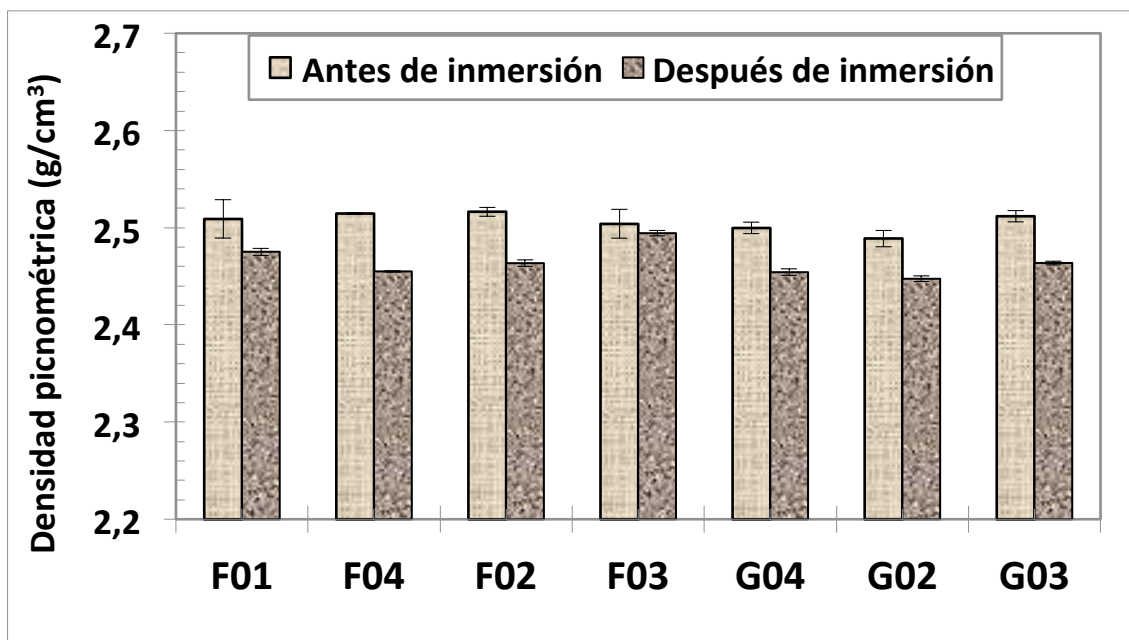


Figura 4.105. Densidad picnométrica en morteros no carbonatados.

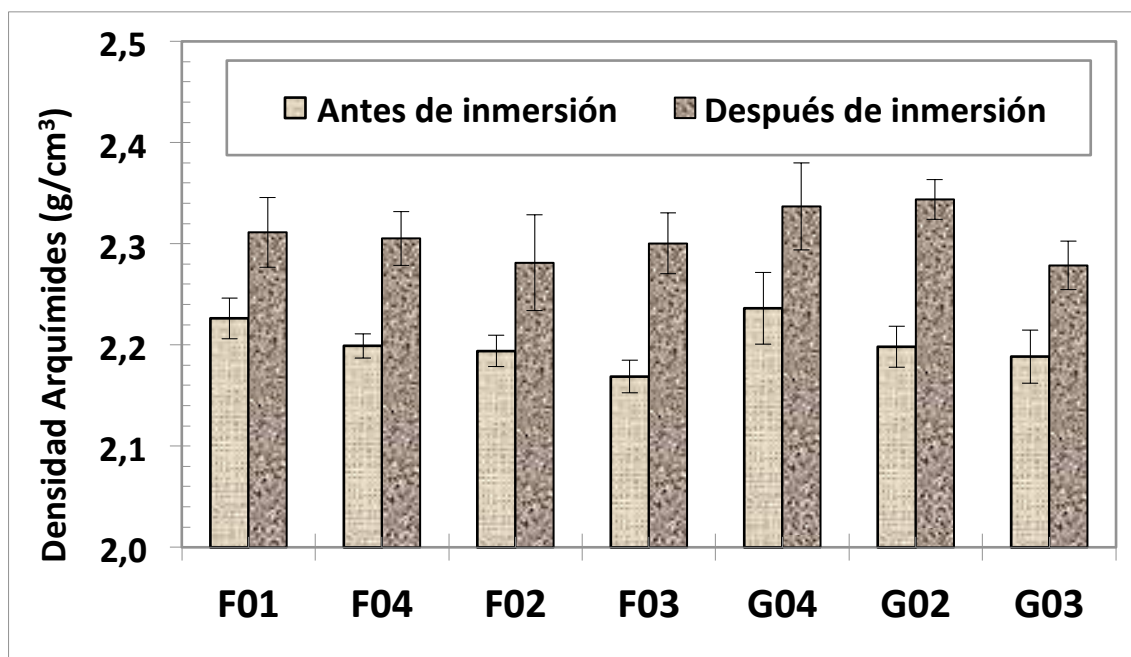


Figura 4.106. Densidad en morteros no carbonatados mediante el método de Arquímedes.

Los gráficos de densidad dan lugar a un aparente equívoco, dado que la densidad absoluta medida mediante el ensayo de densidad disminuye en todos los morteros, mientras que la densidad aparente medida mediante Arquímedes aumenta en todos ellos.

Es lógico pensar que la densidad del mortero aumenta ante la disminución de la porosidad. Las variaciones obtenidas en la **figura 4.105.** pueden darse a consecuencia de la zona que se ensaye en los morteros, produciéndose una menor variación de densidad si se comparan muestras de distintas zonas.

4.3.3. Tracción Indirecta

- Morteros No Carbonatados Sumergidos en Agua desionizada

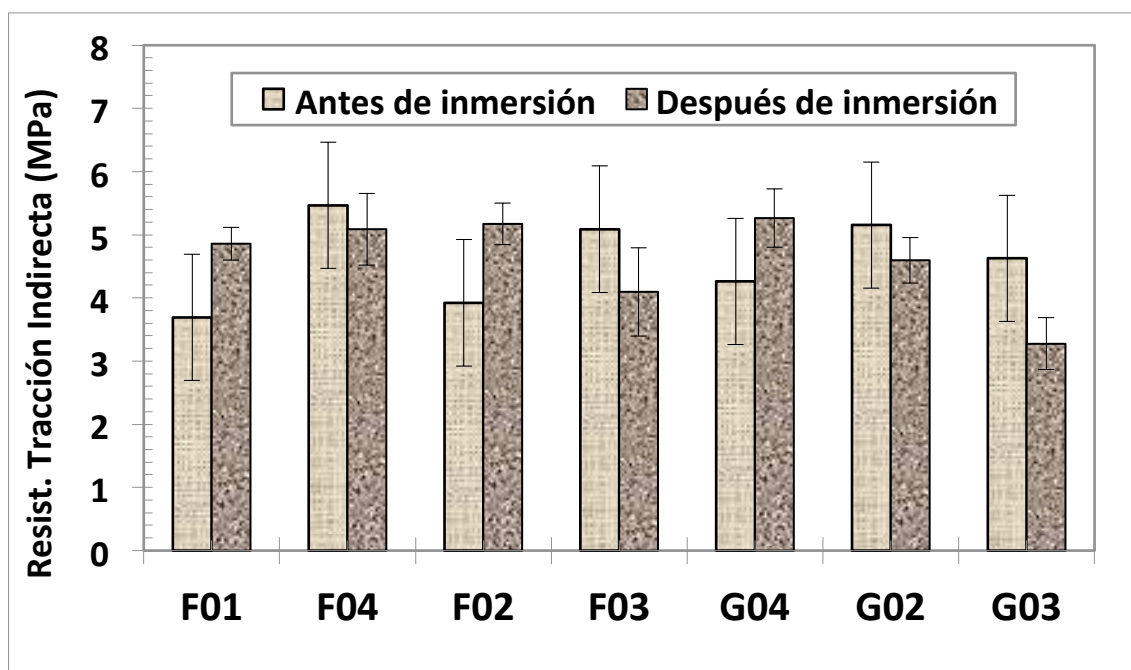


Figura 4.107. Resistencia a tracción indirecta en morteros no carbonatados.

Los datos de tracción aportan, al igual que en los casos de ambas disoluciones, una distribución de datos poco significativa a causa de las variaciones que se encuentran en las barras de error.

El agua desionizada no es un medio capaz de afectar a las propiedades mecánicas de las probetas, únicamente es capaz de hidratar los compuestos que la conforman, por lo que su resistencia a tracción debería ser aproximadamente la misma antes y después de su sumergimiento. Este valor es útil para tener una referencia acerca de la resistencia a tracción indirecta de los morteros en ausencia de sulfatos.

4.3.4. DRX

- Morteros No Carbonatados Sumergidos en Agua desionizada

1 - Quartz ICDD 01-085-0930	5 - Ettringite ICDD 01-072-0646
2 - Calcium Carbonate ICDD 01-085-1108	6 - Gypsum ICDD 01-076-1746
3 - Calcium Hydroxide (Portlandite) ICDD 01-081-2041	7 - Calcium Silicate (Belite) ICDD 01-089-6267
4 - Calcium Sulphate Hemihydrate ICDD 00-039-0725	8 - Mullite, syn ICDD 01-085-1108

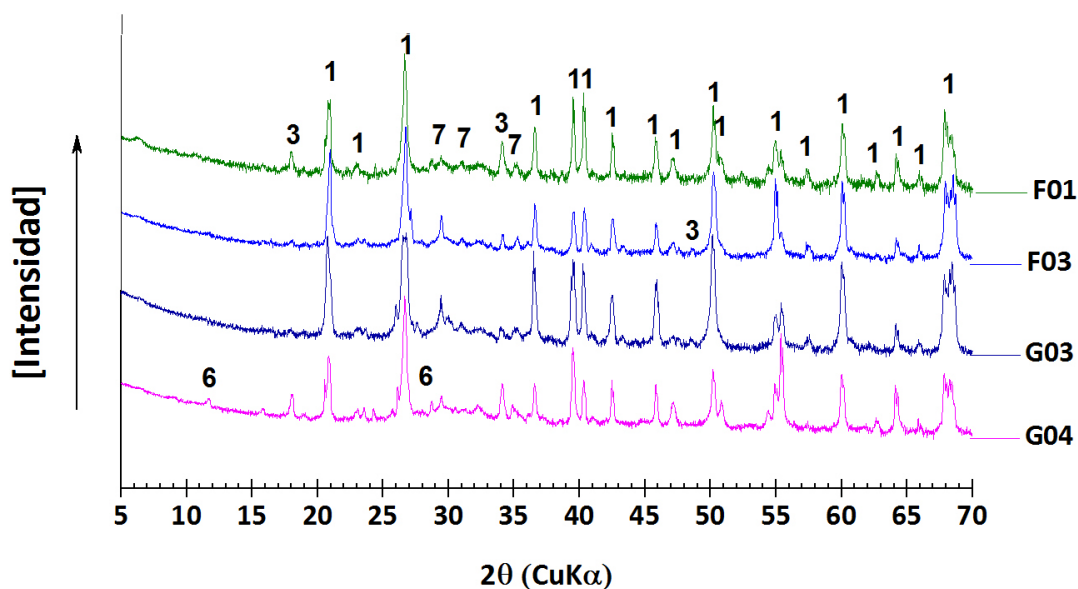


Figura 4.108. Intensidad emitida por la longitud de onda K α de las fases precipitadas en morteros no carbonatados.

En este apartado se ilustran las fases presentes en el mortero en ausencia de sulfatos, teniendo como fase más abundante la sílice (1), seguido de fases hidratadas como la portlandita (3) y la belita (7).

También se aprecia en la serie G04 la existencia de trazas de yeso (6). El azufre de su composición no puede provenir del medio, por lo que se forma a partir del existente en la composición del cemento.

4.3.5. SEM y EDS

- Morteros No Carbonatados

Al igual que sucede en el caso de las probetas carbonatadas sumergidas en la disolución de sodio, el análisis del SEM no aporta gran cantidad de datos significativos a causa de la ausencia de fases en los morteros, aunque si se han seleccionado las imágenes que ilustran el estado de los mismos.

F03

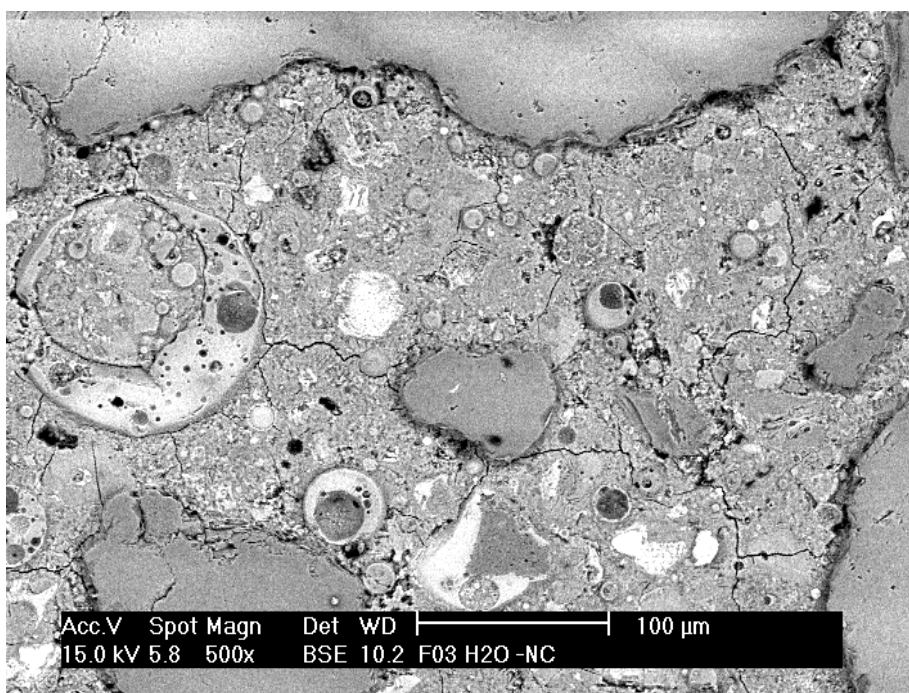


Figura 4.109. Imagen de pasta con incrustaciones de CV.

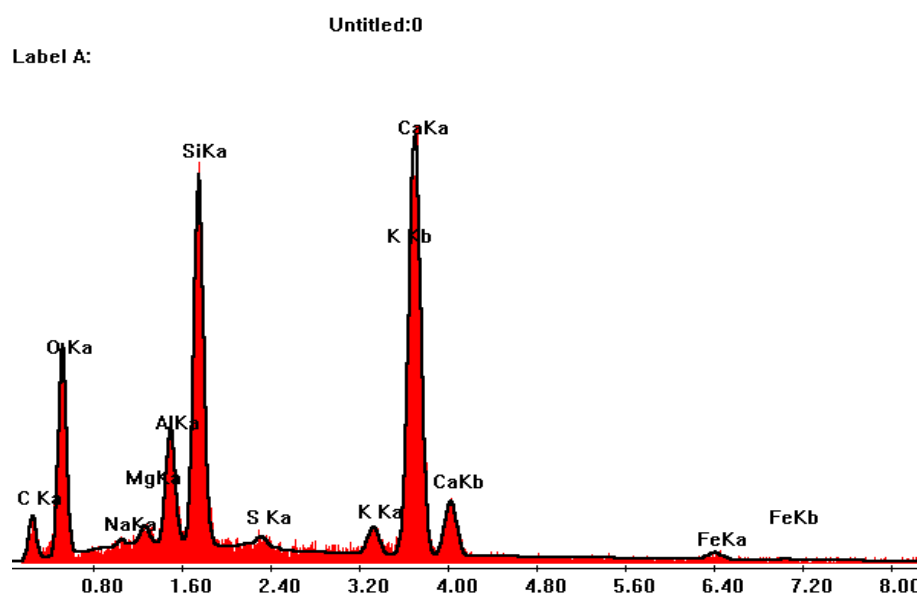


Figura 4.110. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (F03-NC).

En la **figura 4.109**, se puede observar un estado de la pasta compacto y con incrustaciones de las CV. La sílice se encuentra en grandes porciones sobre la pasta.

G04

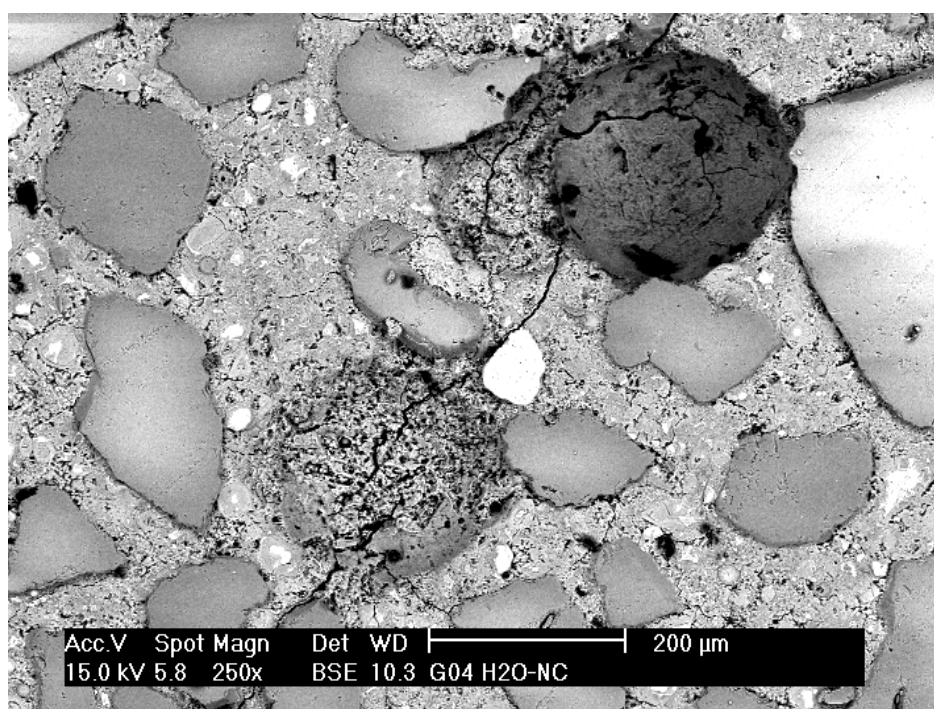


Figura 4.111. Imagen de pasta con zonas heterogéneas.

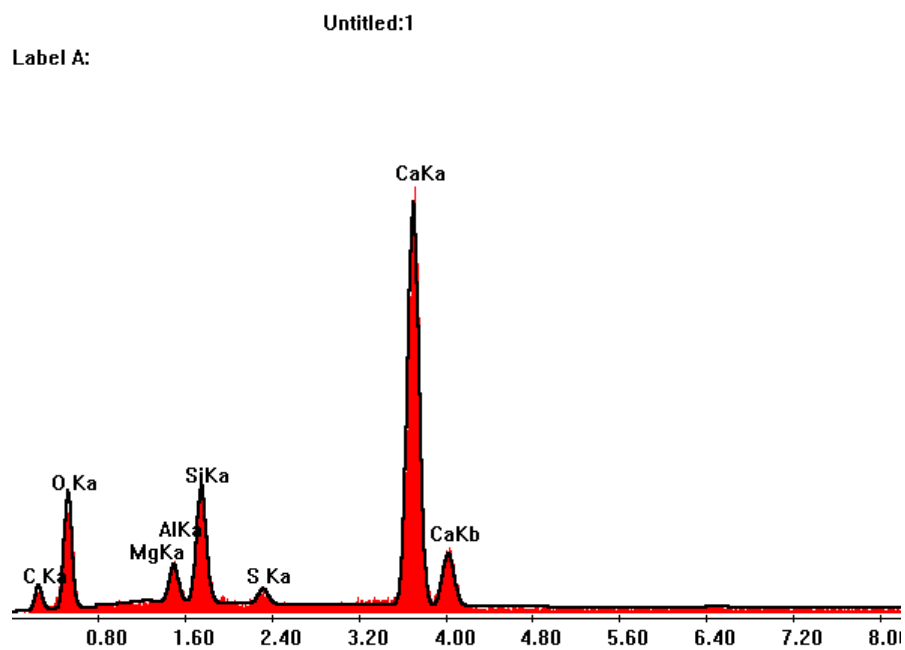


Figura 4.112. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-NC).

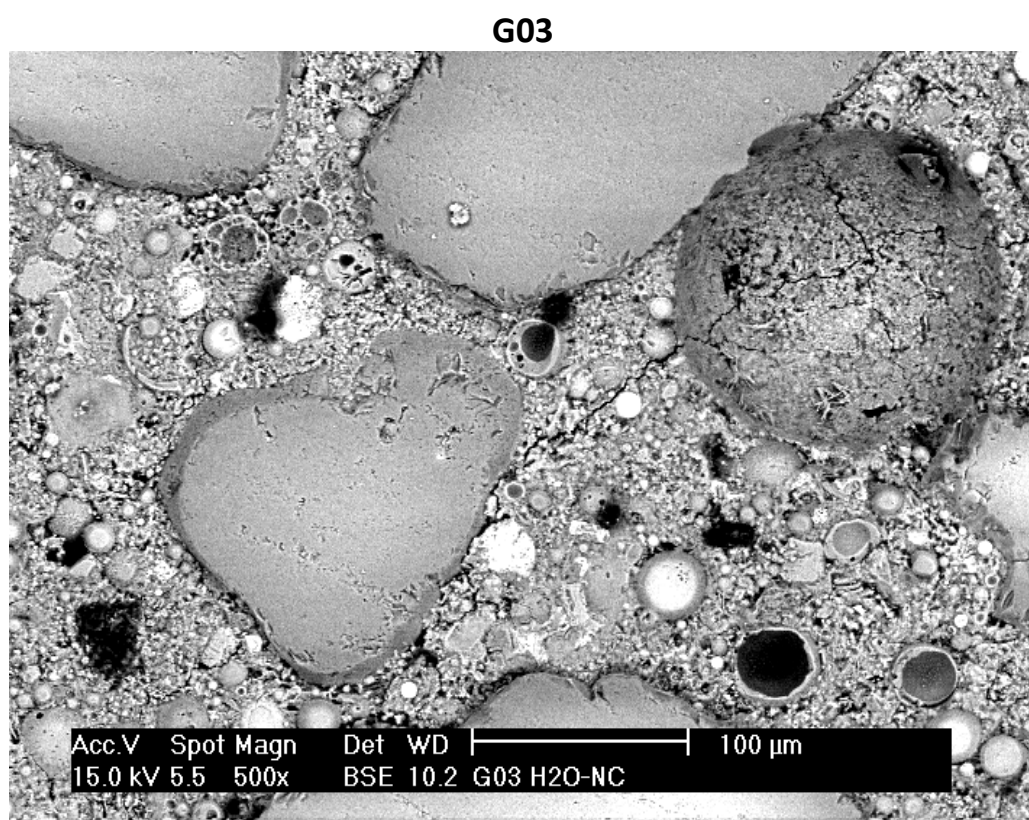


Figura 4.113. Imagen de pasta con CV.

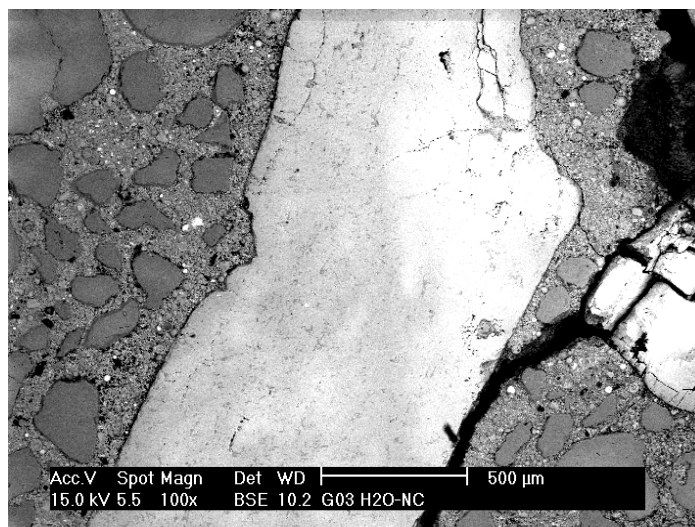


Figura 4.114. Imagen de sílice para determinar su composición.

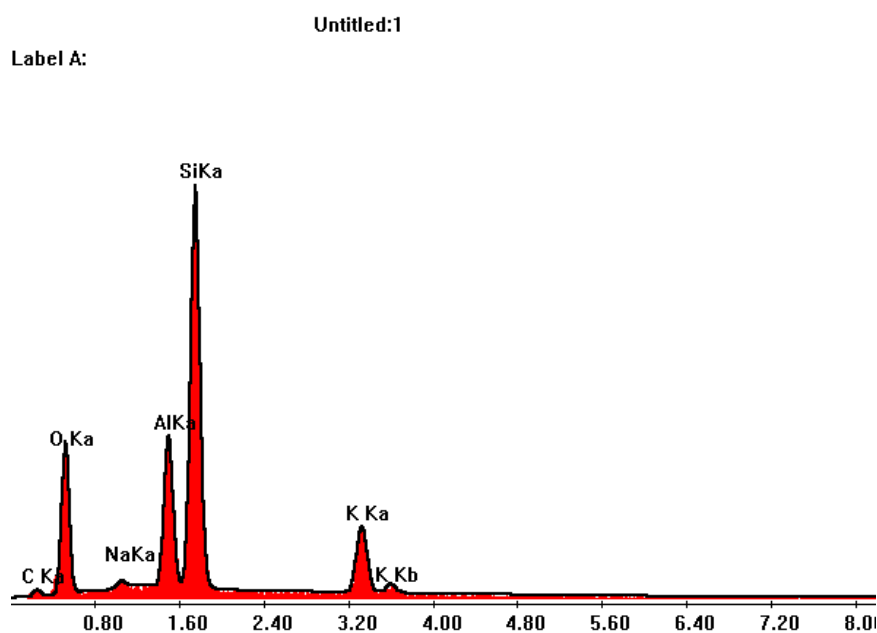


Figura 4.115. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G03-NC).



Capítulo V Conclusiones

Las principales conclusiones que se pueden deducir de los resultados experimentales obtenidos durante el presente Trabajo Fin de Grado son:

- Tanto en MgSO_4 como en Na_2SO_4 se observa un fuerte hinchamiento de las probetas que es mayor en este último medio.
- La carbonatación de los morteros inhibe prácticamente la degradación en cualquiera de las dos disoluciones de sulfatos estudiadas, al eliminar el Ca(OH)_2 de la disolución contenida en los poros del mortero.
- Debido al poco tiempo de curado y la lentitud con que transcurre la reacción puzolánica, las CV aumentan ligeramente la porosidad de los morteros, especialmente cuando no están tamizadas.
- A pesar del previsible efecto adverso de la porosidad, las adiciones de CV resultan beneficiosas a la hora de minimizar el ataque por sulfatos de los morteros, debido a la disminución de la concentración de Ca(OH)_2 en los poros que causa la reacción puzolánica.
- Las propiedades mecánicas de los morteros no carbonatados inmersos en sulfato de magnesio se reducen de forma clara por la disolución del gel C-S-H que ocurre en presencia de Mg(OH)_2 .
- En aplicaciones de refuerzo de estructuras de acero, la carbonatación causaría un desgaste corrosivo en dichas armaduras. Desde un punto de vista económico, podría eliminarse dicho ataque realizando un galvanizado previo a las armaduras, el cual no tiene un coste elevado teniendo en cuenta que las mejores propiedades se han obtenido en morteros que contienen un 50% de sustitución de cemento por CV, reduciendo a la mitad el presupuesto en materia prima de cemento. Esto aporta además un alto valor ecológico al proyecto.

- Listado de Figuras

Figura 2.1. Microestructura del clinker extraída de www.cmse.ed.ac.uk

Figura 2.2. Micrografía de las CV.

Figura 2.3. Micrografía de monocristales de etringita.

Figura 2.4. Curva tensión-deformación.

Figura 2.5. Picnómetro AccuPyc 1330.

Figura 2.6. Cuadro de sellado de probetas.

Figura 2.7. Esquema de la difracción de los Rayos X en función del ángulo de incidencia.

Figura 2.8. Microscopio SEM Univ. Carlos III.

Figura 2.9. Disposición de los detectores en el SEM.

Figura 2.10. Espectro analizado de EDS (Mortero).

Figura 2.11. Máquina de Sputtering.

Figura 3.1. Distribución de zonas en la probeta.

Figura 3.2. Equipo de medición de tracción.

Figura 3.3. Fotografía ejemplo de mortero con la disolución de fenolftaleína.

Figura 3.4. Fotografía de distribución de las probetas carbonatadas tras aplicar el indicador de fenolftaleína.

Figura 3.5. Grado de carbonatación en morteros carbonatados.

Figura 3.6. Muestras para medida de densidad.

Figura 3.7. Montaje para el ensayo de Arquímedes.

Figura 3.8. Porción de mortero.

Figura 3.9. Resina de embutición.

Figura 3.10. Moldes con resina antes de la solidificación.

Figura 3.11. Secuencia de desbaste y pulido.

Figura 3.12. DRX en funcionamiento.

Figura 4.1. Porcentaje de porosidad en morteros no carbonatados.

Figura 4.2. Porcentaje de expansión en morteros no carbonatados.

Figura 4.3. Análisis visual de la serie F de morteros no carbonatados.

Figura 4.4. Análisis visual de la serie G de morteros no carbonatados con la probeta F01 como referencia.

Figura 4.5. Porcentaje de porosidad en morteros carbonatados.

Figura 4.6. Porcentaje de expansión en morteros carbonatados.

Figura 4.7. Análisis visual de la serie F de morteros carbonatados.

Figura 4.8. Análisis visual de la serie G de morteros carbonatados con la probeta F01 como referencia.

Figura 4.9. Densidad picnométrica en morteros no carbonatados.

Figura 4.10. Densidad en morteros no carbonatados mediante el método de Arquímedes.

Figura 4.11. Densidad picnométrica en morteros carbonatados.

Figura 4.12. Densidad en morteros carbonatados mediante el método de Arquímedes.

Figura 4.13. Resistencia a tracción indirecta en morteros no carbonatados.

Figura 4.14. Resistencia a tracción indirecta en morteros carbonatados.

Figura 4.15. Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en morteros no carbonatados.

Figura 4.16. Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en Morteros Carbonatados (zona superior).

Figura 4.17. Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en Morteros Carbonatados (zona inferior).

Figura 4.18. Imagen de plano general F01-NC.

Figura 4.19. Imagen de zona agrietada por la formación de etringita.

Figura 4.20. Imagen de zonas blanquecinas entre agrietamientos por la formación de etringita.

Figura 4.21. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-NC).

Figura 4.22. Imagen de zonas agrietadas a causa de la formación de etringita y yeso.

Figura 4.23. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-NC).

Figura 4.24. Imagen de zona laminada. Formación de etringita.

Figura 4.25. Imagen de cristalización acicular de alúmina.

Figura 4.26. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-NC).

Figura 4.27. Imagen de la zona de pasta ampliada.

Figura 4.28. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-NC).

Figura 4.29. Imagen de las CV incrustadas en la pasta.

Figura 4.30. Imagen de zona agrietada con trazas de yeso en su composición.

Figura 4.31. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-NC).

Figura 4.32. Imagen de plano general con CV incrustadas en la pasta.

Figura 4.33. Imagen de formación de etringita.

Figura 4.34. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-C).

Figura 4.35. Imagen de formación de etringita.

Figura 4.36. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-C).

Figura 4.37. Imagen de plano general de la zona inferior de la probeta F01.

Figura 4.38. Imagen de zona agrietada con etringita en su interior.

Figura 4.39. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F04-C).

Figura 4.40. Imagen de zona agrietada con etringita en su interior.

Figura 4.41. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F04-C).

Figura 4.42. Imagen de plano general.

Figura 4.43. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F04-C).

Figura 4.44. Imagen del Interior de CV.

Figura 4.45. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-C).

Figura 4.46. Imagen de zona agrietada compuesta de etringita.

Figura 4.47. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F03-C).

Figura 4.48. Imagen de zona de pasta generalizada.

Figura 4.49. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-C).

Figura 4.50. Imagen de agrietamientos generalizados en toda la pasta.

Figura 4.51. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-C).

Figura 4.52. Imagen de zona inferior de las probetas G04 carbonatadas.

Figura 4.53. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G04-C).

Figura 4.54. Imagen de zona blanca compuesta por carbonato cálcico.

Figura 4.55. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).

Figura 4.56. Imagen de zona con CV incrustadas.

- Figura 4.57.** Imagen de zona blanca compuesta por carbonato cálcico.
- Figura 4.58.** Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).
- Figura 4.59.** Imagen de precipitados aciculares sobre la sílice.
- Figura 4.60.** Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).
- Figura 4.61.** Imagen de mullita sobre en la pasta.
- Figura 4.62.** Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (G03-C).
- Figura 4.63.** Porcentaje de porosidad en morteros no carbonatados.
- Figura 4.64.** Porcentaje de expansión en morteros no carbonatados.
- Figura 4.65.** Análisis visual de la serie F de morteros no carbonatados.
- Figura 4.66.** Análisis visual de la serie G de morteros no carbonatados.
- Figura 4.67.** Porcentaje de porosidad en morteros carbonatados.
- Figura 4.68.** Porcentaje de expansión en morteros carbonatados.
- Figura 4.69.** Análisis visual de la serie F de morteros carbonatados.
- Figura 4.70.** Análisis visual de la serie G de morteros carbonatados con la probeta F01 como referencia.
- Figura 4.71.** Densidad picnométrica en morteros no carbonatados.
- Figura 4.72.** Densidad en morteros no carbonatados mediante el método de Arquímedes.
- Figura 4.73.** Densidad picnométrica en morteros carbonatados.
- Figura 4.74.** Densidad en morteros carbonatados mediante el método de Arquímedes.
- Figura 4.75.** Resistencia a tracción indirecta en morteros no carbonatados.
- Figura 4.76.** Resistencia a tracción indirecta en morteros carbonatados.
- Figura 4.77.** Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en morteros no carbonatados.
- Figura 4.78.** Intensidad emitida por la longitud de onda $K\alpha$ de las fases precipitadas en morteros carbonatados (zona superior).
- Figura 4.79.** Zona de pasta con abundante formación de etringita.
- Figura 4.80.** Espectro de Intensidad de elementos presentes en el Mortero (F01-NC).
- Figura 4.81.** Zona de pasta con abundante formación de etringita.

Figura 4.82. Zona de pasta con abundante formación de etringita.

Figura 4.83. Zona de etringita localizada.

Figura 4.84. Imagen de localización de CV.

Figura 4.85. Imagen de análisis de trazas de azufre en la pasta.

Figura 4.86. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (F03-NC).

Figura 4.87. Imagen de zona localizada de etringita.

Figura 4.88. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (F03-NC).

Figura 4.89. Imagen de inclusiones de etringita.

Figura 4.90. Imagen de plano general heterogéneo.

Figura 4.91. Imagen de inclusión de etringita al borde de la sílice.

Figura 4.92. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-NC).

Figura 4.93. Imagen de zona con compuestos de azufre.

Figura 4.94. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-NC).

Figura 4.95. Imagen de localizaciones de etringita.

Figura 4.96. Imagen de compuestos con azufre localizada en la pasta.

Figura 4.97. Imagen de zona de pasta.

Figura 4.98. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G03-NC).

Figura 4.99. Imagen de pequeñas inclusiones de etringita.

Figura 4.100. Imagen de alúmina precipitada sobre una CV.

Figura 4.101. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-C).

Figura 4.102. Imagen de incrustación de CV.

Figura 4.103. Porcentaje de porosidad en morteros no carbonatados.

Figura 4.104. Porcentaje de expansión en morteros no carbonatados (H₂O).

Figura 4.105. Densidad picnométrica en morteros no carbonatados.

Figura 4.106. Densidad en morteros no carbonatados mediante el método de Arquímedes.

Figura 4.107. Resistencia a tracción indirecta en morteros no carbonatados.

Figura 4.108. Intensidad emitida por la longitud de onda K α de las fases precipitadas en morteros no carbonatados.

Figura 4.109. Imagen de pasta con incrustaciones de CV.

Figura 4.110. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (F03-NC).

Figura 4.111. Imagen de pasta con zonas heterogéneas.

Figura 4.112. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G04-NC).

Figura 4.113. Imagen de pasta con CV.

Figura 4.114. Imagen de sílice para determinar su composición.

Figura 4.115. Espectro de Intensidad de elementos presentes en el mortero (G03-NC).

- Listado de Tablas

Tabla 1.1. Tabla de acrónimos.

Tabla 2.1. Composición de distintos cementos [1].

Tabla 3.1. Formulaciones de mortero.

Bibliografía

- [1] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez. *Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems*. Cement and Concrete Research 37 (2007) p. 175 - 183.
- [2] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados. *Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete*. ACI Materials Journal 103 (2006) p. 106 - 112.
- [3] L. Bellego, C. Gérard, B. Pijaudier-Cabot. *Chemo-mechanical effects in mortars beams subjected to water hydrolysis*. Journal of Engineering Mechanics 126 (2000) p. 266 – 272.
- [4] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro. Microestructure of concrete. En *Concrete; microestructure, properties and materials, 4ª Edición*. Editorial: McGraw Hill Education, Columbus – Estados Unidos (2006) Capítulo 2, p. 26.
- [5] H.F.W. Taylor. Portland cement and its major constituent phases. En *Cement Chemistry, 2ª Edición*. Editorial: Thomas Telford, Londres – Reino Unido (1997) Capítulo 1, p. 1 - 2.
- [6] V.S. Ramachandran. *Concrete Admixtures Handbook, 2ª Edición*. Editorial: Noyes Publications, Nueva Jersey – Estados Unidos (1995) p. 4 - 6.
- [7] P. Dinakar, K. G. Babuf, M. Santhanam, "Corrosion resistance performance of high-volume fly-ash self compacting concretes" Mag. Concrete Res. **61** (2009) 77-85.
- [8] P. Chisdaprasirt, S. Rukzon, "Strenght, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice hush and fly ash mortar" Constr. Building Mater. **22** (2008) 1601-1606.
- [9] E. Zonorza, P. Payá, P. Garcés, "Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent craking catalyst", Corros. Sci. **50** (2008) 1567-1575.

- [10] *Fly Ash for Cement Concrete.Resource for High Strength and Durability of Structures at Lower Cost*.Informetécnico: A-11, NFL Premises. Ash Utilization Division NTPC Limited. NTPC Limited, Nueva Delhi - India (2007) p. 11 - 12.
- [11] EHE-08, Instrucción de hormigón estructural. *Real Decreto 1247/2008, del 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural*. Informe técnico: BOE 14167, España (2008).
- [12] M. Tiwari, S.K. Sahu, R.C. Bhangare, P.Y. Ajmal, G.G. Pandit. *Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique*. Applied Radiation and Isotopes 90 (2014) p. 53 - 57.
- [13] X. Shi, N. Xiec, K. Fortunea, J. Gong.*Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview*. Construction and Building Materials 30 (2012) p. 125 - 138.
- [14] S. Sarkar, S. Mahadevan, J.C.L. Meeussen, H. van der Sloot, D.S. Kosson. *Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack*. Cement Concrete Composites 32 (2010) p. 241 - 252.
- [15] J. Skalny, J. Marchand, I. Odler. En *Sulfate Attack on Concrete*, 1ª Edición. Editorial: Spon Pr, Devon - Reino Unido (2002).
- [16] H.F.W. Taylor. Concrete chemistry. En *Cement chemistry*, 2ª Edición. Editorial: Thomas Telford, Londrés – Reino Unido (1997) Capítulo 12, p. 368 - 376.
- [17] J. Prasad, D.K. Jain, A.K. Ahuja. *Factors influencing the sulphate resistance of cement concrete and mortar*. Asian Journal of Civil Engineering 7 (2006) p. 259 - 268.
- [18] R. El-Hachem,E. Rozière,F. Grondin,A. Loukil.*Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack*. Cement and Concrete Research42 (2012) p. 1327 - 1335.
- [19] W. Mullauer, R.E. Beddoe, D. Heinz.Sulphate attack expansion mechanism. Cement Concrete Res 52 (2013) 208-215.
- [20] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek. *Sulfate attack research - whither now?*. Cement and Concrete Research 31 (2001) p. 845 – 851.

- [21] A. Gabrisová, J. Havlica, S. Sahu. *Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values*. Cement and Concrete Research 21 (1991) p. 1023 – 1027.
- [22] B. Chatveera, p. Lertwattanakurk. Evaluation of sulphate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. J Environmental Management 90 (2009) 1435-1441.
- [23] O.S. Baghabra Al-Amoudi. *Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments*. Cement and Concrete Composites 24 (2002) p. 305 – 316.
- [24] F.P. Glasser, J. Marchand, E. Samson. *Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions*. Cement and Concrete Research 38 (2008) p. 226 – 246.
- [25] Zhang M, Malholtra VM. 1996. High performance concrete incorporating rice husk ash as supplementary cementing material. ACI Materials Journal 93, 35-236.
- [26] UNE-EN 12390-6:2001. *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 6: Resistencia a tracción indirecta de probetas*. AENOR, España (2001).
- [27] UNE-EN 933-2:1996. *Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas*. AENOR, España (1996).
- [28] UNE-EN 933-1:2012. *Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado*. AENOR, España (2012).
- [29] Diapositivas pertenecientes a la asignatura de intensificación de materiales *Ensayo de Materiales y su gestión de la Calidad* facilitadas por el profesor Alejandro Várez en el curso 2015.
- [30] Base de datos *X'pert Highscore* 2002 facilitada por la Universidad Carlos III de Madrid.



- [31] Karen L. Scrivener. *Back scattered electronimaging of cementitious microstructures: understanding and quantification*. Cement and concrete Composites. 26 (2004) 935-945.